

# **Stereo- und Regioselektivität in der homogen katalysierten Hydrierung von Alkinen und Allenen**

Aufklärung von Reaktionsmechanismen  
mit der PHIP-NMR-Spektroskopie

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Dana Schleyer**

aus

Hamburg

Bonn 2000

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon

2. Referent: Prof. Dr. F. Vögtle

Tag der Promotion: 13.07.2000

*Forschung ist das simple Vergnügen,  
etwas zu finden, was man früher nicht wußte.*

(Carl Friedrich von Weizsäcker)

meiner Mutter und Ralph

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung und theoretischer Teil</b>	<b>1</b>
1.1. Einleitung	1
1.2. PHIP-NMR-Spektroskopie	3
1.2.1. Ortho- und Parawasserstoff	3
1.2.2. NMR-Spektroskopie mit thermischem Wasserstoff	5
1.2.3. Hydrierungen mit Parawasserstoff	6
1.2.4. Möglichkeiten der PHIP-Methode	9
1.3. Homogene Ruthenium-Katalysatoren	10
1.3.1. Der $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Katalysator	11
<b>2. Hydrierung von Allenen</b>	<b>14</b>
2.1. Struktur und Eigenschaften von Allenen	14
2.2. Hydrierungen verschiedener Allene	15
2.3. PHIP-NMR-Untersuchungen der Allenhydrierung	16
2.4. Nachweis einer intermediären Alkin-Allen-Umlagerung	20
2.5. Zusammenfassung	28
<b>3. Selektive Hydrierung von Alkinen</b>	<b>29</b>
3.1. Selektive Hydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen	30
3.2. Selektive Hydrierung von Alkinen zu (E)-Alkenen	32
3.2.1. Hydrierung von Alkinen mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{Tfl.}$	33

3.2.1.1.	Aliphatische Alkine.....	34
3.2.1.2.	Cyclische Alkine.....	39
3.2.1.3.	Trans-Stereoselektivität durch Bildung eines zweikernigen Ruthenium-Komplexes.....	41
3.2.1.4.	Propargylalkohole .....	44
3.3.	Zusammenfassung.....	51
<b>4.</b>	<b>Vergleich der Hydriermechanismen kationischer Rh(I)-Katalysatoren .....</b>	<b>52</b>
4.1.	Der phenylsubstituierte Rh(I)-Katalysator.....	53
4.2.	Der pyrrolsubstituierte Rh(I)-Katalysator.....	56
4.3.	Zusammenfassung.....	58
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>60</b>
<b>6.</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>60</b>
6.1.	Spektrenaufnahme.....	60
6.2.	Anreicherung von Parawasserstoff .....	60
6.3.	Probenvorbereitung.....	61
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>65</b>
	<b>Danksagung .....</b>	<b>69</b>
	<b>Präsentationen .....</b>	<b>70</b>

# 1. Einleitung und theoretischer Teil

## 1.1. Einleitung

Katalytische Verfahren spielen insbesondere bei der großtechnischen Herstellung fast aller Produkte eine zentrale Rolle. Die heterogene Reaktionsführung wird dabei seit Jahrzehnten erfolgreich in der Industrie eingesetzt; als Nachteil werden dabei drastische Reaktionsbedingungen und geringe Selektivitäten in Kauf genommen.

Der Einsatz der homogenen Katalyse in der Technologie industrieller Prozesse hat erst in den letzten Jahren immer mehr zugenommen. Durch ihren definierten molekularen Aufbau und ihre hohe Strukturvariabilität können homogene Katalysatoren für entsprechende Synthesen „maßgeschneidert“ werden. Systematische Optimierung der Struktur des Katalysators oder der Katalysebedingungen führt dabei zu verbesserten Aktivitäten und Selektivitäten der Reaktionen.

Eine der ersten homogen katalysierten Reaktionen, die Hydroformylierung (Oxosynthese) von Olefinen mit Synthesegas mittels Cobaltkatalysatoren, wurde 1938 von O. Roelen<sup>[1]</sup> entdeckt. Der erste, in homogener Phase anwendbare, Hydrierkatalysator ist der 1965 von Wilkinson entwickelte Rhodiumkomplex  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>[2]</sup>. Dieser hydriert Alkine und Alkene unter milden Bedingungen. Anfang der siebziger Jahre folgte die Entwicklung kationischer Rhodiumkomplexe des Typs  $[\text{Rh}(\text{Dien})\text{L}_n]\text{A}^+$ , die Alkine, Alkene, Diene und Ketone mit hoher Stereo- bzw. Regioselektivität hydrieren<sup>[3,4]</sup>. Die Verwendung von chiralen Liganden ermöglicht den Einsatz homogener Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung. Enantioselektive Synthesen nehmen einen hohen Stellenwert in der pharmazeutischen Industrie ein. Oft ist nur ein Stereoisomer physiologisch wirksam, wie L-DOPA, ein Medikament gegen die Parkinsonsche Krankheit<sup>[5]</sup>. Der Schlüsselschritt der Synthese ist die asymmetrische Hydrierung einer Acetamidozimtsäureverbindung.

---

\*  $\text{L}_n$ : Phosphinliganden

A: Anion

Der in dieser Arbeit eingesetzte  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator gehört zu einer neuartigen Klasse von Hydrierkatalysatoren. Er zeichnet sich durch eine hohe Stereoselektivität bei der Hydrierung von Sorbinsäure zu (Z)-3-Hexen-1-ol aus. Diese katalytische Eigenschaft wird durch die Bildung eines koordinativ ungesättigten  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragments in Hydrierreaktionen begünstigt. Diese Spezies enthält ein wenig gehindertes aktives Ru-Zentrum („nacktes Zentrum“), an das Substrate ungehindert und ohne störende Einflüsse anderer Liganden koordinieren können. Aufgrund dieser Struktur und der bisher bekannten Hydriereigenschaften des Katalysators ist es attraktiv, diesen Komplex auf seine katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Dabei liegt der Schwerpunkt in dem Verständnis der ablaufenden Reaktionsmechanismen, da es die Voraussetzung zur Optimierung der Aktivität und Selektivität homogener Katalysatoren ist.

Die PHIP-NMR-Spektroskopie ist eine physikochemische *in situ*-Methode, die zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen homogen katalysierter Hydrierungen beiträgt. Die Reaktionen werden mit Parawasserstoff, einem Kernspinisomer des Wasserstoffs, direkt im Probenkopf des NMR-Spektrometers durchgeführt. Aufgrund von selektiven Besetzungen einzelner Kernspinzustände werden im NMR-Spektrum Signale in Absorption und Emission (Polarisationssignale) detektiert, die eine stark erhöhte Intensität aufweisen. Die hierauf beruhende hohe Empfindlichkeit der Methode ermöglicht den Nachweis von katalytischen Intermediaten und von in geringer Konzentration auftretenden Produkten. Außerdem können aus dem Polarisationsmuster der Signale Informationen über den Reaktionsweg und die Übertragungspositionen des Wasserstoffs erhalten werden.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst auf die Grundlagen der PHIP-NMR-Spektroskopie eingegangen (Kapitel 1). Im folgenden werden die Vorteile dieser Methode zur Untersuchung der Regioselektivität der Hydrierung von Allenen (Kapitel 2) und der Stereoselektivität der Hydrierung von Alkinen (Kapitel 3) genutzt. In Kapitel 4 wird der Einfluß der Liganden eines Rh(I)-Katalysators auf das Hydrierverhalten mit der PHIP-Methode dargelegt.

## 1.2. PHIP-NMR-Spektroskopie

Dieses Kapitel stellt die Grundlagen der in dieser Arbeit angewendeten *in situ*-NMR-Methode vor. Es werden die Kernspinisomere Ortho- und Parawasserstoff, deren Eigenschaften und die Vorteile des Einsatzes von Parawasserstoff gegenüber molekularem Wasserstoff in der NMR-spektroskopischen Untersuchung von homogen katalysierten Hydrierungen dargelegt.

### 1.2.1. Ortho- und Parawasserstoff

Molekularer Wasserstoff ( $H_2$ ) kommt in zwei Kernspinisomeren vor, da sich die beiden Kernspins der Protonen ( $I = \frac{1}{2}$ ) sowohl parallel als auch antiparallel zueinander orientieren können. Aus der parallelen Anordnung resultiert ein Gesamtkernspin von  $I = 1$ , man spricht von Triplett- oder Orthowasserstoff. Die antiparallele Anordnung führt zu einem Gesamtkernspin von  $I = 0$ , es handelt sich um Singulett- oder Parawasserstoff.

Die beiden Kernspinisomere haben einen verschiedenen Energieinhalt. Dieser Unterschied beruht nicht allein auf der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplettzustand, sondern auch auf der Besetzung der Rotationsniveaus. Da Parawasserstoff nur die Zustände mit gerader und Orthowasserstoff die mit ungerader Rotationsquantenzahl  $J$  besetzt, wird der energetisch niedrigste Rotationszustand ( $J = 0$ ) nur von Parawasserstoff eingenommen. Es ist somit die energieärmere und damit bei tiefen Temperaturen stabilere Form. Bei Raumtemperatur ist der Energieunterschied vernachlässigbar, so daß entsprechend der Entartung der Zustände 75% Ortho- und 25% Parawasserstoff vorliegen. Dieses Mischungsverhältnis wird im folgenden als thermischer Wasserstoff bezeichnet. Bei niedrigeren Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten des energieärmeren Parawasserstoffs (Abb. 1.1).



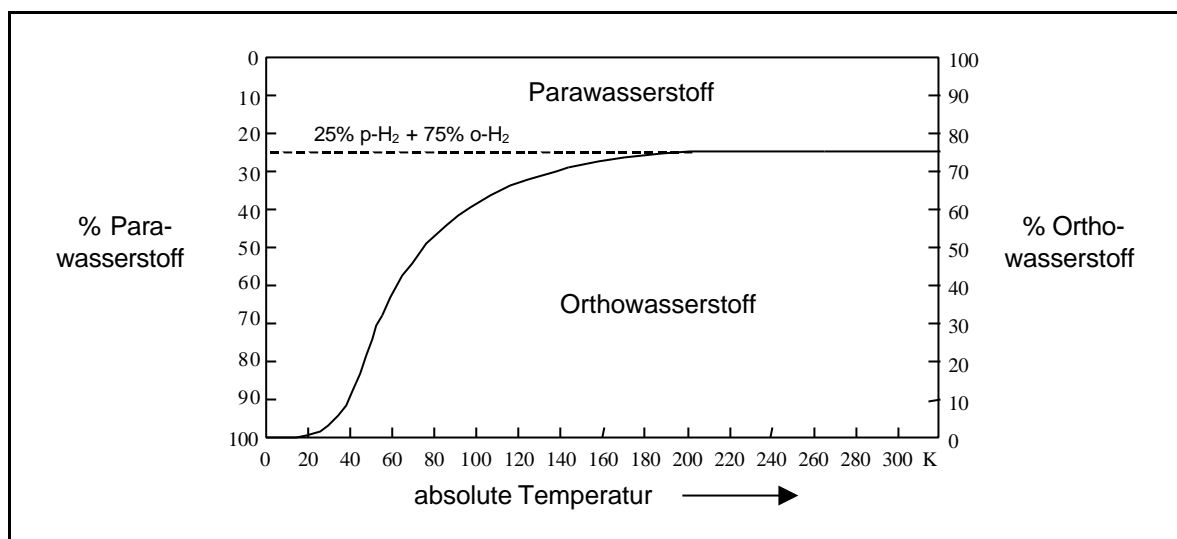


Abb. 1.1: Temperaturabhängigkeit des Ortho-/Parawasserstoff-Gleichgewichtes <sup>[6]</sup>.

Da Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität verboten sind, können vom natürlichen Verhältnis abweichende Mischungen der beiden Formen des Wasserstoffs über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden, ohne daß sich das Verhältnis von Para- zu Orthowasserstoff ändert. Nur in Gegenwart von Katalysatoren ist eine raschere Gleichgewichtseinstellung möglich. So kann Parawasserstoff bei tiefen Temperaturen durch Adsorption an paramagnetischen Oberflächen (z.B. Aktivkohle oder Eisen(III)-oxid) angereichert werden. Die Wasserstoffmoleküle dissoziieren an der Katalysatoroberfläche und rekombinieren anschließend. Dabei erfolgt die Spinkopplung entsprechend der Gleichgewichtslage bei der vorliegenden Temperatur. Bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff (77 K) erreicht man eine Anreicherung von ca. 50% Para- zu 50% Orthowasserstoff<sup>[7]</sup>.

Orthowasserstoff kann nicht durch Variation der Temperatur angereichert werden. Eine Erhöhung der Orthowasserstoffkonzentration kann aber chromatographisch aufgrund seiner besseren Adsorptionsfähigkeit an Aluminium(III)-oxid erzielt werden.

### 1.2.2. NMR-Spektroskopie mit thermischem Wasserstoff

Außerhalb eines Magnetfeldes sind die drei Triplett-Zustände des Orthowasserstoffs energetisch entartet. Legt man ein äußeres Magnetfeld an, erfolgt eine Aufspaltung der Kernspinzustände in drei diskrete Niveaus mit unterschiedlicher Energie (Zeeman-Effekt), während der Singulettzustand des Parawasserstoffs unbeeinflusst bleibt. Im thermischen Gleichgewicht, z.B. während eines konventionellen NMR-Experimentes, sind die Energieniveaus entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom thermischen Wasserstoff zeigt folglich ein Singulett von den Triplettübergängen des Orthowasserstoffs (Abb. 1.2). Der Parawasserstoff ist NMR-inaktiv, da Übergänge zwischen Singulett- und Triplettzuständen verboten sind.

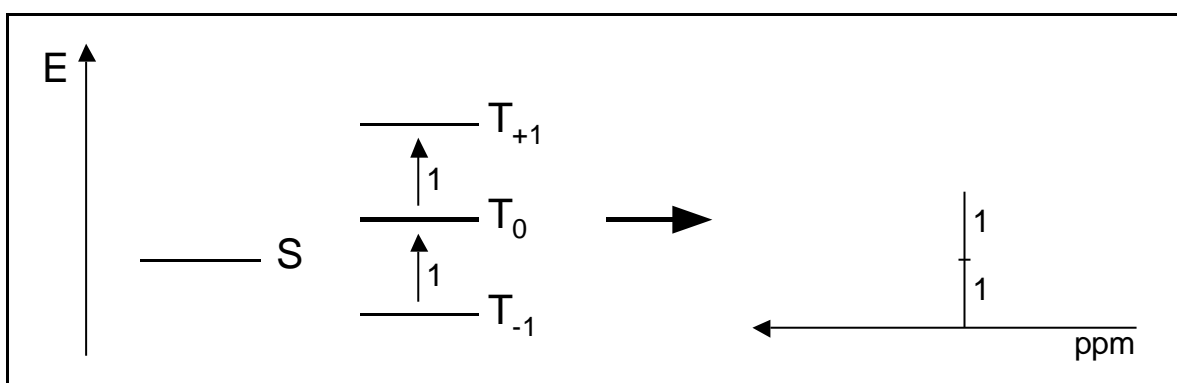


Abb. 1.2: Energieniveaus und schematisches NMR-Spektrum von Wasserstoff ( $A_2$ -Spinsystem).

Überträgt man den Wasserstoff auf ein unsymmetrisches, ungesättigtes Substrat, wie beispielsweise bei der Hydrierung einer Dreifachbindung mit unterschiedlichen Substituenten, wird die Symmetrie des Wasserstoffmoleküls gebrochen. Aus dem ursprünglichen  $A_2$ -Spinsystem wird in diesem einfachen Fall ein  $AX$ -Spinsystem. Der Symmetriebruch führt im Hochfeld zu einer Mischung des Singulettzustandes mit dem  $T_0$ -Zustand. Im Hydrierprodukt enthalten die daraus hervorgehenden Zustände ( $\alpha\beta$  und  $\beta\alpha$ )

nun beide jeweils einen Singulett- und einen Triplettanteil. Jetzt sind vier Übergänge erlaubt, und es resultiert das in Abb. 1.3 dargestellte „thermische“ NMR-Spektrum.

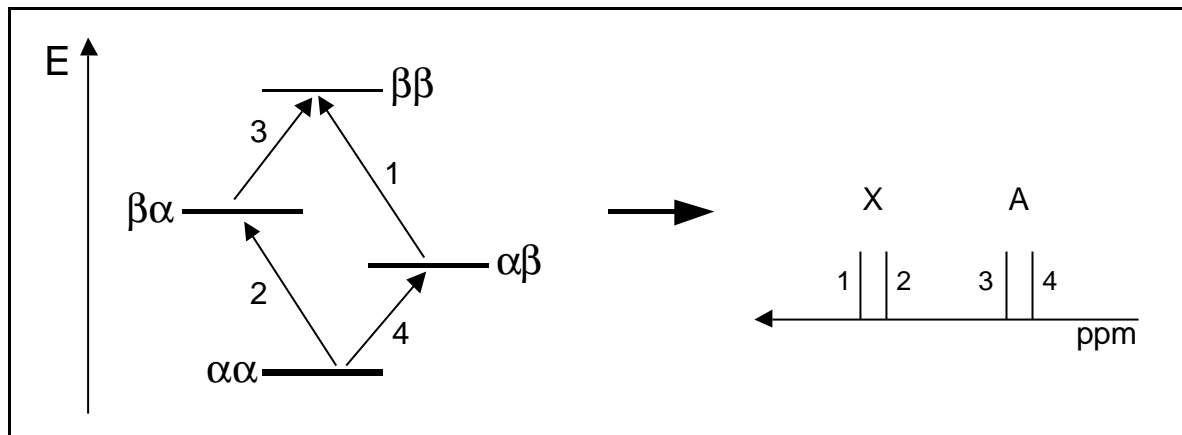


Abb. 1.3: Energieschema und thermisches NMR-Spektrum eines AX-Spinsystems.

### 1.2.3. Hydrierungen mit Parawasserstoff

Bei der Hydrierung eines ungesättigten Substrates mit Parawasserstoff zu einem Reaktionsprodukt, in welchem die übertragenen Wasserstoffatome ein AX-Spinsystem bilden, weicht die Besetzung der Energieniveaus stark von der Boltzmannverteilung ab. Es werden ausschließlich die Energiezustände mit Singulettcharakter ( $\alpha\beta$  und  $\beta\alpha$ ) besetzt.

Diese enorme Überbesetzung der beiden mittleren Niveaus führt zu intensitätsstärkeren Signalen im NMR-Spektrum als bei der Verwendung von thermischem Wasserstoff. Zusätzlich treten die Signale sowohl in Emission als auch in Absorption auf; diese Signale werden im folgenden als Polarisations-signale bezeichnet.

Dieses Phänomen wird allgemein als PHIP (**Para**Hydrogen **I**nduced **P**olarization) bezeichnet. Es wurde von Bowers und Weitekamp 1986 theoretisch vorhergesagt<sup>[8]</sup> und ein Jahr später experimentell bestätigt<sup>[9, 10]</sup>, nachdem es bereits 1980 zufällig, aber unerkannt beobachtet worden war<sup>[11]</sup>.

Voraussetzung für die Detektion von PHIP-Phänomenen ist zum einen die paarweise Übertragung der Wasserstoffatome auf das Substrat und zum anderen die gegenüber der Hydrierreaktion langsamere Relaxation der Reaktionsprodukte.

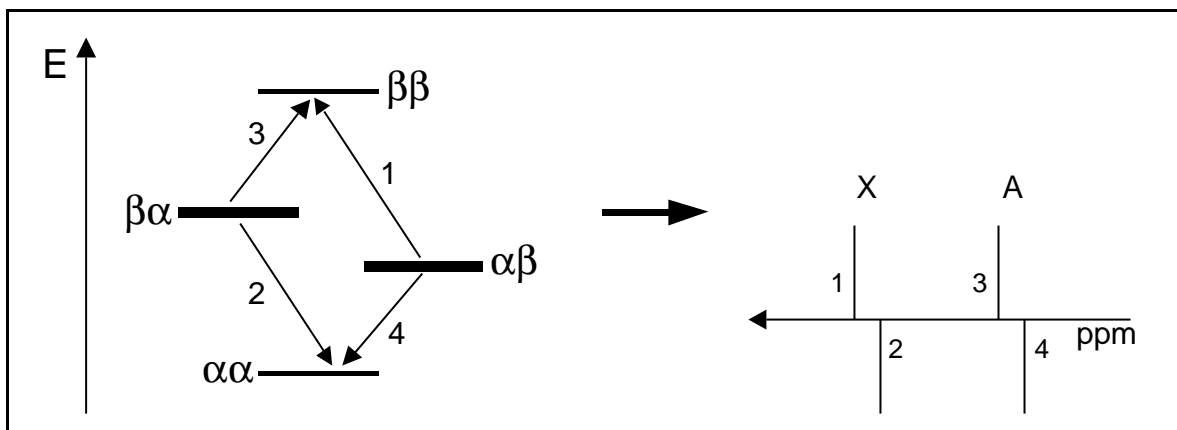


Abb. 1.4: Energieschema und PHIP-NMR-Spektrum eines AX-Spinsystems unter PASADENA-Bedingungen.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten der Durchführung von PHIP-Experimenten:

Bei PASADENA-Messungen (**P**arahydrogen **A**nd **S**ynthesis **A**llow **D**ramatically **E**nhanced **N**uclear **A**lignment) erfolgt die Hydrierung innerhalb des NMR-Magnetfeldes. Der Wasserstoff wird dabei kontinuierlich durch eine Kapillare direkt in die Reaktionslösung im NMR-Röhrchen eingeleitet. Zur Spektrenaufnahme wird diese aus der Lösung entfernt, um Inhomogenitäten im Detektionsbereich durch aufsteigende Gasblasen zu verhindern. Es resultiert das in Abb. 1.4 dargestellte PHIP-NMR-Spektrum.

Bei ALTADENA-Experimenten (**A**diabatic **L**ongitudinal **T**ransport **A**fter **D**issociation **E**ngenders **N**uclear **A**lignment) findet die Einleitung des Wasserstoffs außerhalb des NMR-Spektrometers statt (unter dem Einfluß des Erdmagnetfeldes) und erst anschließend wird die Probe in das starke NMR-Magnetfeld überführt. Das resultierende Spektrum unterscheidet sich von einem PASADENA-Spektrum, da das Produktmolekül außerhalb des NMR-Magnetfeldes entsteht. Das hat zur Folge, daß nur ein Energiezustand ( $\alpha\beta$ )

überbesetzt wird, der mit dem Singulett-Zustand des molekularen Wasserstoffs korreliert. Demzufolge sind bei einem ALTADENA-Spektrum theoretisch nur zwei Übergänge möglich, so daß im NMR-Spektrum im Gegensatz zum PASADENA-Fall nur die beiden äußeren Linien auftreten (Netto-Effekt). In Abb. 1.5 ist ein PHIP-NMR-Spektrum unter ALTADENA-Bedingungen dargestellt.

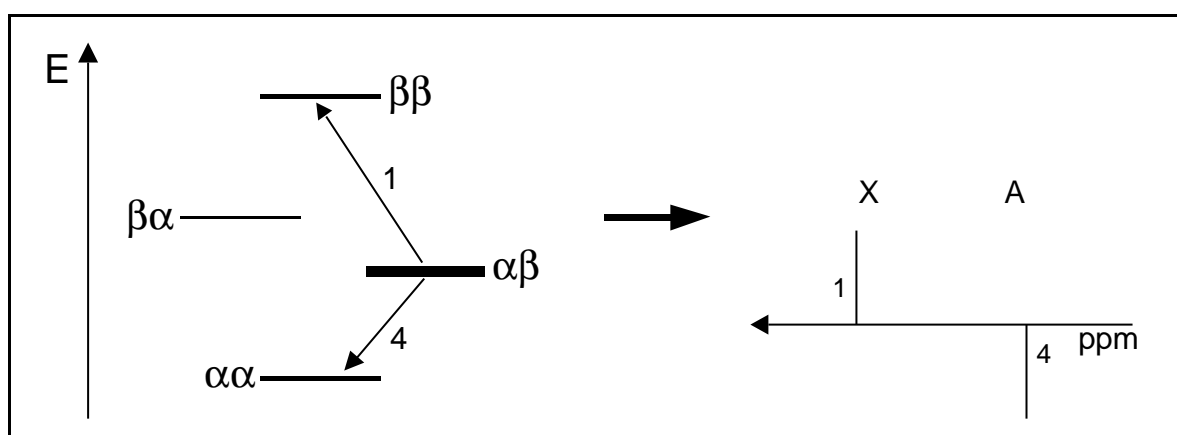


Abb. 1.5: Energieschema und PHIP-NMR-Spektrum eines AX-Spinsystems unter ALTADENA-Bedingungen.

In der Praxis kommt es jedoch meist zu Überlagerungen zwischen PASADENA- und ALTADENA-Effekten, da die Reaktion nach Überführung der Probe in das NMR-Magnetfeld weiterläuft und somit ein Magnetfeldgradient durchlaufen wird. Das hat zur Folge, daß die Polarisationsmuster der Signale häufig sehr unübersichtlich und nur schwer zu interpretieren sind. Außerdem sind die resultierenden Spektren stark vom Pulswinkel abhängig<sup>[12]</sup>. Hinzu kommt, daß sich bei der Reaktionsführung unter ALTADENA-Bedingungen die Polarisation auch auf Resonanzen ausbreitet, die nicht vom Parawasserstoff herrühren. Die Übertragungspositionen des Parawasserstoffmoleküls können somit nicht mehr exakt bestimmt werden. Der Vorteil dieser Versuchsführung ist jedoch, daß die Reaktion unter Inertbedingungen und bei Drücken bis 5 bar durchgeführt werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Hydrierungen mit Parawasserstoff unter PASADENA-Bedingungen durchgeführt, da die verwendeten Katalysatoren oxidationsbeständig sind und somit keine Inertbedingungen erfordern. Außerdem laufen die Reaktionen unter Normaldruck mit hinreichender Geschwindigkeit ab. Desweiteren ist es für die Untersuchung der Regio- bzw. Stereoselektivität von Hydrierungen entscheidend, die Übertragungspositionen des Parawasserstoffs zu bestimmen und Polarisationstransfer auf andere Gruppen zu vermeiden, was nur bei PASADENA-Messungen exakt möglich ist.

Unter Regioselektivität der Hydrierung versteht man den selektiven Angriff nur einer Mehrfachbindung in einem mehrfach ungesättigten System. Stereoselektivität ist ein Überbegriff für jede Art von selektiver Reaktion. Er wird in dieser Arbeit im Zusammenhang mit der selektiven Hydrierung von Dreifachbindungen zu (Z)- bzw. (E)-Isomeren angewendet.

#### **1.2.4. Möglichkeiten der PHIP-Methode**

Die PHIP-NMR-Spektroskopie bietet eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in der homogen katalysierten Hydrierung. Mit dieser *in situ*-Methode ist es möglich, die Reaktionen während des gesamten Umsatzes zu verfolgen. Aus der starken Signalüberhöhung und den charakteristischen Polarisationsmustern der Signale können wichtige Informationen über die ablaufenden Reaktionsmechanismen gewonnen werden:

- Detektion von Katalyseintermediaten, wie Katalysator-Dihydrid-Komplexe und Katalysator-Produkt-Komplexe<sup>[13]</sup>
- Detektion von in geringen Konzentrationen auftretenden Produkten, d.h. Nachweis von Nebenreaktionen
- Nachweis unterschiedlicher Reaktionswege, z.B. intermediäre Isomerisierungen
- Identifikation der Übertragungspositionen des Wasserstoffs ermöglichen Untersuchungen zur Regio- und Stereoselektivität der Hydrierung

- Polarisationsignale im Spektrum des Eduktmoleküls beweisen die Reversibilität einer Reaktion<sup>[14]</sup>
- Der Polarisationstransfer auf benachbarte Heteroatome kann wichtige Hinweise zur Strukturaufklärung der Produkte liefern<sup>[15]</sup>
- Nachweis einer paarweisen Wasserstoffübertragung auf das Substrat, d.h. die übertragenen Wasserstoffatome stammen aus einem Parawasserstoffmolekül, da nur in diesem Fall Polarisationsignale auftreten<sup>[16]</sup>
- Kinetische Studien von Hydrierreaktionen<sup>[17]</sup>

In dieser Arbeit werden die Vorteile der PHIP-NMR-Spektroskopie bei Untersuchungen zur Regioselektivität der Hydrierung von Allenen und zur Stereoselektivität der Hydrierung von Alkinen ausgenutzt.

### 1.3. Homogene Ruthenium-Katalysatoren

Ruthenium hat als Element der 8. Nebengruppe die Elektronenkonfiguration  $4d^7 5s^1$  und deckt von den Platinmetallen den weitesten Bereich möglicher Oxidationsstufen ab (von -2 in  $\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$  bis +8 in  $\text{RuO}_4$ ). Dabei sind je nach Anzahl und Art der koordinierenden Liganden zahlreiche verschiedene Komplexgeometrien möglich.

Die Vielseitigkeit der Ruthenium-Komplexe bietet ein großes Potential für deren Einsatz in der metallorganischen Katalyse<sup>[18]</sup>. Hinzu kommt, daß Ruthenium weitaus preiswerter ist als die meisten in homogenen Katalysatoren eingesetzten Metalle, wie Rhodium, Platin und Palladium.

Trotzdem sind Rhodium-Komplexe wesentlich besser erforscht und finden eine größere Anwendung in industriellen Prozessen (z.B. Monsanto-Verfahren, L-DOPA-Darstellung). Auch in der Grundlagenforschung werden sie häufig zu mechanistischen Studien und kinetischen Untersuchungen eingesetzt.

Im allgemeinen zeigen homogene Ruthenium-Katalysatoren in Hydrierreaktionen eine geringere katalytische Aktivität als die Komplexe der anderen Platinmetalle. Im Gegensatz zu diesen werden allerdings oft höhere Regio- und Enantioselektivitäten bei der Hydrierung von ungesättigten Substraten erreicht. Aufgrund dieses großen Potentials für die homogene Katalyse und verbesserter Synthesemöglichkeiten werden immer mehr Ruthenium-Komplexe zugänglich<sup>[18,19,20,21,22]</sup>.

### 1.3.1. Der $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Katalysator

Eine neue Klasse von kationischen Katalysatoren wird ausgehend vom koordinativ ungesättigten Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{OMe})]_2$  synthetisiert. Dieser Komplex weist eine Vielzahl von verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten<sup>[23,24]</sup> auf, so z.B. die Umsetzung mit einer starken Säure. Dabei entsteht unter Abspaltung von Methanol eine solvensstabilisierte  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Spezies, die mit vielen Liganden abgefangen werden kann.

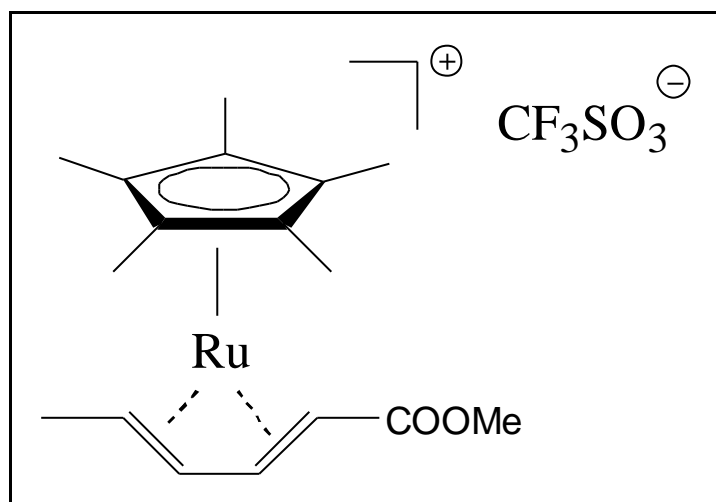


Abb. 1.6: Struktur des  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfL}$ -Katalysators\*.

---

\*  $\text{Cp}^*$ : Pentamethylcyclopentadienyl

Sorb: Sorbinsäure

TfL: Triflat ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )



Der in dieser Arbeit in Hydrierreaktionen eingesetzte  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator (Abb. 1.6) wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Keim an der RWTH Aachen entwickelt<sup>[25]</sup>. Dort findet er Anwendung in der selektiven Hydrierung von Sorbinsäure (trans, trans-2,4-Hexadiensäure) zur cis-3-Hexensäure<sup>[26]</sup>, deren weiteres Reduktionsprodukt (Z)-3-Hexen-1-ol (Blätteralkohol) in der Parfum- und Lebensmittelindustrie eingesetzt wird. Diese Reaktion wurde bereits in unserer Arbeitsgruppe mit der PHIP-NMR-Spektroskopie untersucht, wobei eine 1,4-Hydrierung des konjugierten Diensystems nachgewiesen werden konnte<sup>[27]</sup>.

Der kationische Ruthenium-Katalysator kann als Halbsandwichkomplex aus Ruthenium und Pentamethylcyclopentadienyl beschrieben werden, dessen freie Koordinationsstellen durch  $\eta^4$ -gebundene Sorbinsäure abgesättigt werden.

Der  $\text{Cp}^*$ -Ligand hat in der Organorutheniumchemie besondere Bedeutung erlangt, da er in der Lage ist, koordinativ ungesättigte Komplexe gut zu stabilisieren. Diese Eigenschaft unterscheidet ihn von unsubstituierten Cyclopentadienylliganden und beruht darauf, daß der  $\text{Cp}^*$ -Ligand im Vergleich zum letzteren wesentlich elektronenreicher ist.

In Hydrierreaktionen wird zunächst die Sorbinsäure hydriert, und es entsteht ein koordinativ ungesättigtes  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment. Diese Spezies zeichnet sich durch ein wenig gehindertes aktives Zentrum („nacktes Zentrum“) aus, das auf der einen Seite vom  $\text{Cp}^*$ -Liganden und auf der anderen Seite nur schwach von Solvensmolekülen koordiniert wird. Somit können Substrate ungehindert an das Ru-Metallzentrum koordinieren, und es sind keine störenden Einflüsse anderer Liganden zu erwarten. Deshalb ist es aussichtsreich, diesen Komplex auf seinen katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß der Ru-Katalysator besondere Eigenschaften aufweist und in Hydrierreaktionen neue Mechanismen mit beachtlichen Selektivitäten nachgewiesen werden können. Zur Verdeutlichung des Unterschiedes der Hydriereigenschaften des Ru-Katalysators zu einem kationischen Standard-Hydrierkatalysator mit Rhodium als aktives Zentrum, werden die Experimente zusätzlich

mit dem  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Katalysator<sup>\*</sup> durchgeführt. Dieser Katalysator zeigt eine hohe Hydrieraktivität gegenüber einer Vielzahl von ungesättigten Verbindungen, und der Reaktionsmechanismus ist gut erforscht<sup>[28,29,30,31]</sup>.

---

<sup>\*</sup> dppb: 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan  
COD: 1,5-Cyclooctadien

## 2. Hydrierung von Allenen

### 2.1. Struktur und Eigenschaften von Allenen

Verbindungen, die zwei kumulierte Doppelbindungen enthalten, werden als Allene bezeichnet. Das zentrale Kohlenstoffatom des Doppelbindungssystems ist hier  $sp$ -hybridisiert. Die beiden  $\pi$ -Bindungen werden durch Überlappung der senkrecht zueinander stehenden  $p$ -Orbitale mit den zwei  $p$ -Orbitalen der benachbarten  $sp^2$ -Kohlenstoffatome ausgebildet (Abb. 2.1).

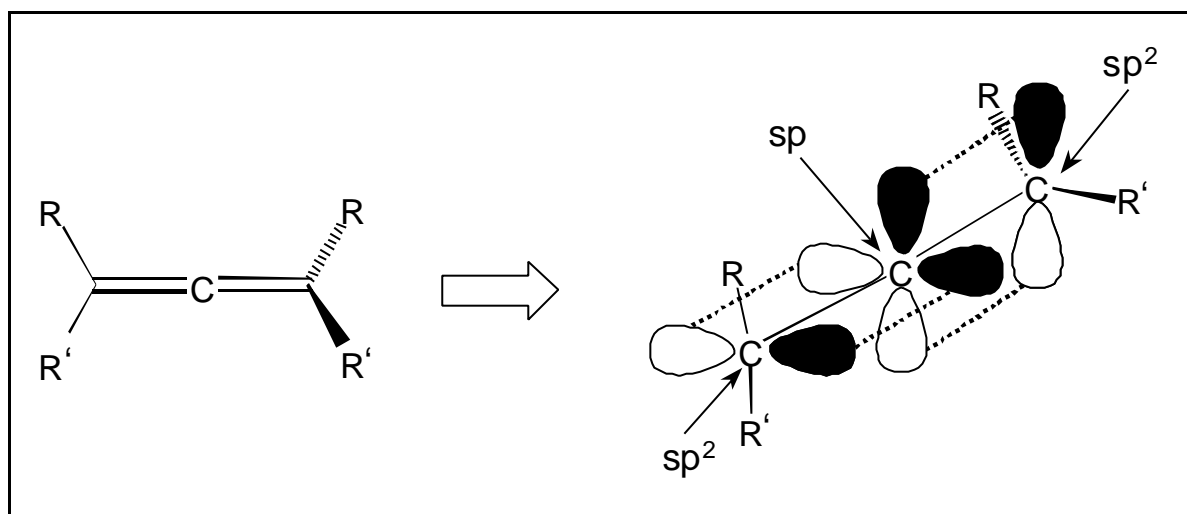


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des kumulierten Doppelbindungssystems eines Allens.

Diese orthogonale Anordnung der Bindungen hat Auswirkungen auf die Stereochemie und die selektive Reaktivität substituierter Allene. Tragen die C-Atome jeweils unterschiedliche Substituenten ( $R \neq R'$ ), so ist eine Chiralitätsachse vorhanden, und das Allen ist optisch aktiv.

Die kumulierte Doppelbindung verleiht Allenen sowohl olefinischen als auch acetylenischen Charakter. Diese besondere Bindungseigenschaft der Allene bieten vielfältige Reaktionsmöglichkeiten<sup>[32,33]</sup>. Aufgrund der hohen Elektronendichte sind

Additionsreaktionen bevorzugt. Häufig wird in Gegenwart eines geeigneten Katalysators eine reversible Isomerisierung zum Alkin beobachtet<sup>[34]</sup>.

Homogenkatalytische Additionsreaktionen können aufgrund der orthogonalen Bindungsanordnung immer nur an einer Doppelbindung pro Katalysezyklus ablaufen. Folglich eignen sich Allene hervorragend, um die Regioselektivität von Hydrierungen in Abhängigkeit des eingesetzten Katalysators zu untersuchen.

## 2.2. Hydrierungen verschiedener Allene

Wie bereits dargestellt, kann pro durchlaufenem Katalysezyklus immer nur eine Allendoppelbindung an den Katalysator koordinieren und hydriert werden. Bei symmetrischen Allenen ist die Koordination der beiden Doppelbindungen gleich wahrscheinlich, was zu einer unselektiven Hydrierung des Allens führt. Beide Doppelbindungen werden in diesem Fall gleichermaßen umgesetzt. Dagegen kann bei unsymmetrisch substituierten Allenen eine Doppelbindung bevorzugt angegriffen werden. Das Ausmaß der Regioselektivität hängt dabei sowohl von den sterischen als auch von den elektronischen Eigenschaften des Substrates und des Katalysators ab. Diese Faktoren beeinflussen sich gegenseitig, so daß es nur schwer möglich ist, Voraussagen zur Regioselektivität der Hydrierung von Allenen zu machen.

Die meisten in der Literatur beschriebenen Hydrierungen von Allenen verlaufen unselektiv. Es gibt nur wenige Katalysatoren, mit denen eine Regioselektivität erzielt wurde. Terminale Allene werden dabei bevorzugt an der sterisch weniger beanspruchten Doppelbindung hydriert<sup>[35, 36]</sup>, wobei die Reaktion jedoch nicht komplett stereospezifisch ist. Eines der wenigen bekannten Beispiele zur regioselektiven Hydrierung von internen Allenen<sup>[37]</sup> mit homogenen Katalysatoren ist die Hydrierung des „Allenylmethanols“ mit  $[\text{Rh}(\text{dppe})(\text{NBD})]\text{BF}_4^*$ . Es wird eine regioselektive Reduktion der Doppelbindung erzielt, die der Hydroxylgruppe benachbart ist.

---

\* NBD: 2,5-Norbornadien

Die Hydrierung von Allenen mit Parawasserstoff in Verbindung mit der *in situ*-NMR-Spektroskopie ermöglicht es, die Aktivität des Katalysators und die Regioselektivität der Additionsreaktion zu bestimmen. Durch die starke Signalüberhöhung gelingt es, Produkte kleinster Konzentrationen schon nach geringem Umsatz nachzuweisen. Somit ist diese Methode geeignet, Katalysatoren auf ihre Hydrierselektivität zu untersuchen.

PHIP-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden bisher bei der Hydrierung von Methoxyallen mit drei verschiedenen homogenen Rhodium-Katalysatoren durchgeführt<sup>[38]</sup>. Dabei konnten zwar unterschiedliche Reaktivitäten, aber keine Selektivitäten nachgewiesen werden. Weiterhin wurde die Hydrierung eines racemischen Allens mit einem chiralen kationischen Rh(I)-Katalysator untersucht und das sich bildende Diastereomerenverhältnis bestimmt<sup>[39,40]</sup>.

Im folgenden Kapitel wird der Nachweis einer regioselektiven Hydrierung von Allenen mit der PHIP-Methode erbracht.

## **2.3. PHIP-NMR-Untersuchungen der Allenhydrierung**

Die folgenden Hydrierexperimente wurden jeweils mit zwei verschiedenen homogenen Katalysatoren durchgeführt, nämlich mit dem bekannten  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  und dem in Kapitel 1.3.1 beschriebenen  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ , um deren unterschiedliche Regioselektivität in der Allenhydrierung zu untersuchen.

Als Beispiel für ein unsymmetrisches, terminales Allen wurde das 3-Methyl-1,2-butadien mit Parawasserstoff umgesetzt. Die PHIP-NMR-Spektren der Hydrierungen sind in Abb. 2.3 dargestellt. Die nicht zugeordneten Signale mit ungewöhnlicher Phase in diesen, wie auch in einigen folgenden Spektren, stammen von unvollständig unterdrückten thermischen Signalen (siehe Kapitel 5.1).

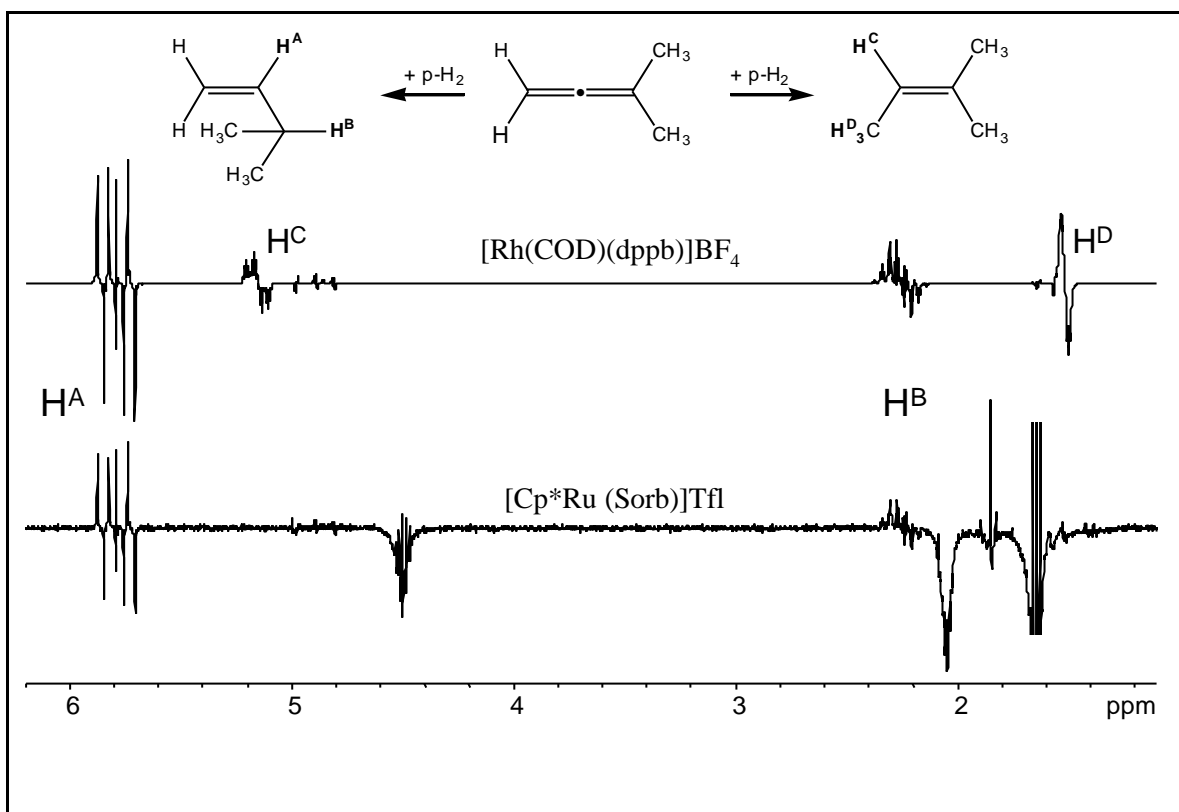


Abb. 2.3: PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von 3-Methyl-1,2-butadien mit zwei verschiedenen Katalysatoren.

Bei dieser Reaktion können, je nachdem welche der beiden Doppelbindungen angegriffen wird, zwei verschiedene Produkte gebildet werden. Die Hydrierung mit dem Rhodium-Katalysator ist unselektiv. Es treten beide Regioisomere gleichermaßen auf. Setzt man jedoch den Ru-Katalysator ein, so wird nur ein Produkt selektiv gebildet. Dabei wird nicht, wie sonst üblich, die weniger substituierte Doppelbindung angegriffen, sondern die interne (höher substituierte) Doppelbindung. Entsprechend zeigen die PHIP-NMR-Spektren deutlich, daß bei der Hydrierung mit dem Ru-Katalysator die Polarisationsignale der Wasserstoffatome  $\text{H}^{\text{C}}$  und  $\text{H}^{\text{D}}$  fehlen.

Der Rh-Katalysator weist eine so hohe Aktivität in dieser Reaktion auf, daß keine Regioselektivität der Hydrierung erreicht wird. Dagegen koordiniert die methylsubstituierte Doppelbindung des Allens bevorzugt an das koordinativ ungesättigte  $[\text{RuCp}^*]^+$ -Fragment, da sie aufgrund des +I-Effektes der beiden Methylgruppen

elektronenreicher ist. Dabei spielen die sterischen Aspekte offensichtlich keine Rolle, da der Cp\*-Ligand wenig Raum beansprucht und am Ru-Metall genügend Platz zur Koordination bleibt.

Eine noch größere Herausforderung ist die regioselektive Hydrierung interner Allene. In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Krause an der Universität Dortmund wurden eine Reihe dieser Allene synthetisiert, um den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Regioselektivität der Hydrierung zu untersuchen. Als Substituenten wurden sowohl Alkylgruppen, als auch Estergruppen ausgewählt. Durch Hydrierung dieser Verbindungen können zwei verschiedene Regioisomere gebildet werden, die jeweils als (E)/(Z)-Isomere auftreten können.

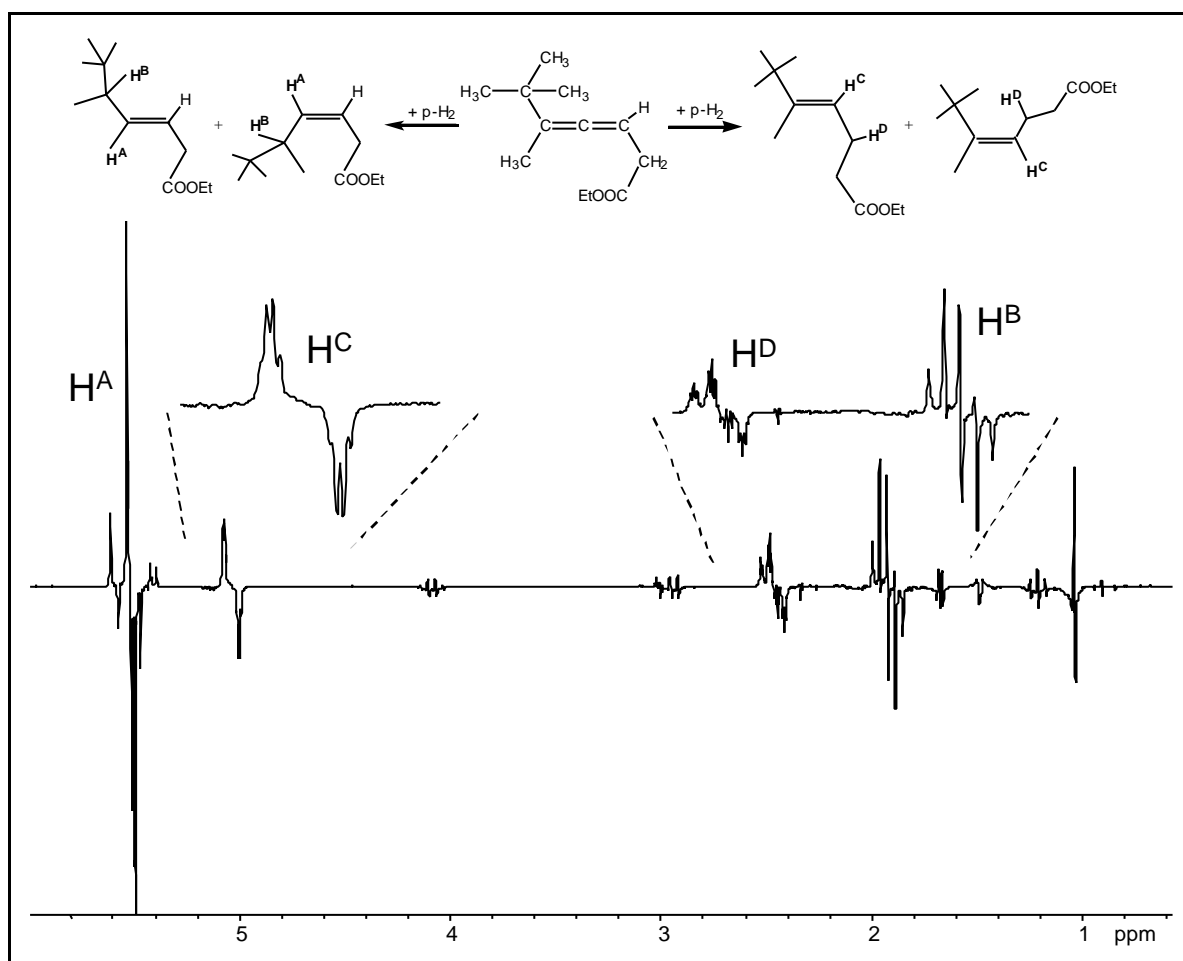


Abb. 2.4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der unselektiven Hydrierung eines internen Allens mit [Rh(dppb)(COD)]BF<sub>4</sub>.

Mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  als Katalysator führt die Hydrierung zur unselektiven Bildung beider Regioisomere unabhängig von den vorhandenen Substituenten am Allen (Abb. 2.4).

Offensichtlich ist die Aktivität des Katalysators wieder so groß, daß keine Selektivität der Hydrierreaktion möglich ist.

Im Gegensatz dazu gelingt mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$  erneut eine regioselektive Hydrierung (Abb. 2.5). Es wird wiederum die höher substituierte Doppelbindung hydriert, die hier ausschließlich mit Alkylresten substituiert ist. Bei dieser Verbindung sind die elektronischen Effekte noch etwas stärker ausgeprägt als beim 3-Methyl-1,2-butadien. Die Alkylreste erhöhen durch ihren +I-Effekt die Elektronendichte in der Doppelbindung, während die Estergruppe am anderen Ende des Moleküls die Elektronen abzieht.

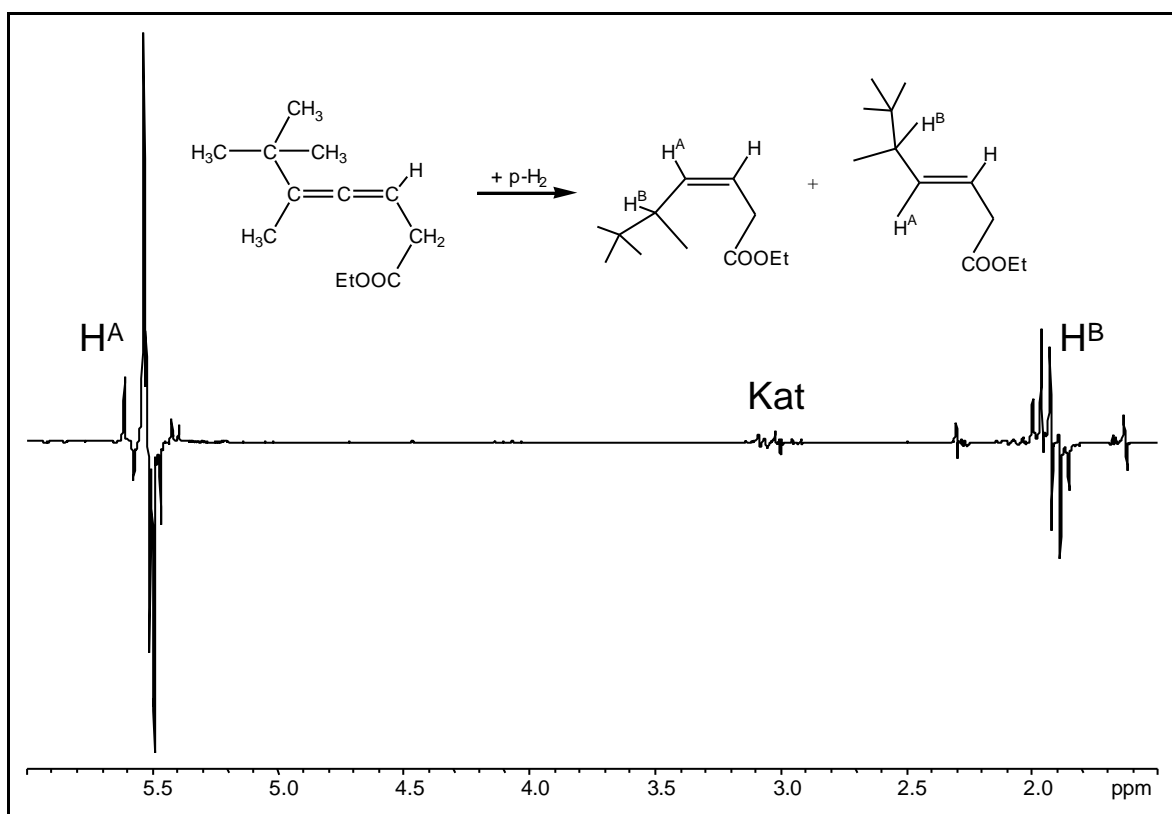


Abb. 2.5: PHIP-NMR-Spektrum der regioselektiven Hydrierung eines internen Allens mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ .



Diese ausgeprägte Regioselektivität wurde auch mit den in Abb. 2.6 dargestellten unsymmetrisch substituierten Allenen beobachtet.

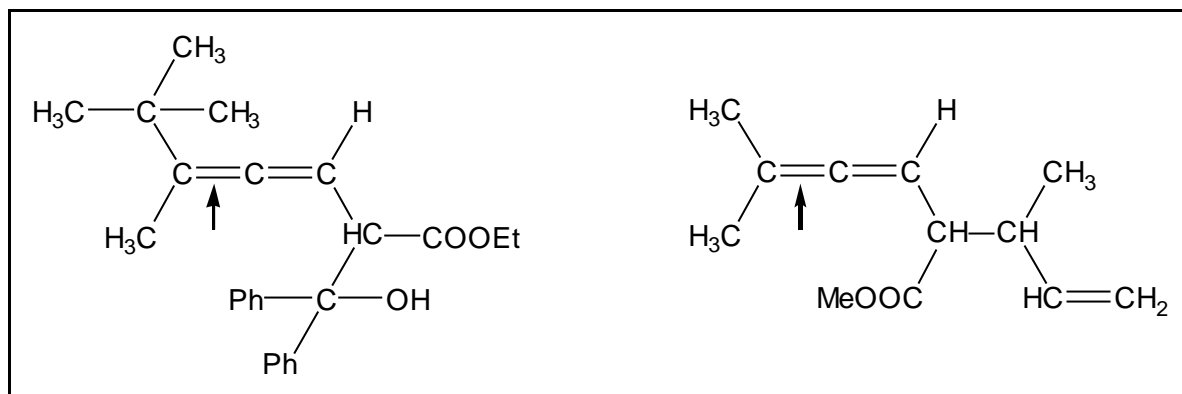


Abb. 2.6: Weitere Allene, die mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$  regioselektiv hydriert werden (die spezifisch hydrierte Doppelbindung ist mit einem Pfeil markiert).

Offensichtlich bewirkt die geringere Reaktivität des  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysators gegenüber anderen Katalysatoren in der Hydrierung der unsymmetrisch substituierten Allene eine höhere Selektivität. Die elektronenreichere Doppelbindung koordiniert bevorzugt am Katalysator und wird regioselektiv hydriert.

Die Hydrierung des symmetrischen Diphenylallens zeigt mit beiden Katalysatoren eine sehr geringe Reaktivität. In beiden Fällen tritt die partielle Hydrierung einer Doppelbindung auf.

## 2.4. Nachweis einer intermediären Alkin-Allen-Umlagerung

Alkine stehen in Lösung in Gegenwart eines geeigneten Katalysators im Gleichgewicht mit ihren isomeren Allenen<sup>[34]</sup>. Eine Möglichkeit des Nachweises dieser Umlagerung ist die Hydrierung des sich intermediär bildenden Allens und die Detektion der Hydrierprodukte mit der PHIP-NMR-Spektroskopie. Dabei entstehen nicht immer notwendigerweise verschiedene Produkte, wobei jedoch die Reaktionswege zu den Hydrierprodukten

unterschiedlich sein können. Diese Tatsache schließt einen Nachweis der Isomerisierung mit der konventionellen NMR-Spektroskopie aus.

Die Hydrierung mit Parawasserstoff hat den Vorteil, daß die Übertragungspositionen des Wasserstoffs genau identifiziert werden können. Treten bei der Hydrierung von Alkinen neben den Signalen der olefinischen Protonen zusätzliche Polarisations-signale im aliphatischen Bereich auf, so kann das mehrere Ursachen haben. Sie können entweder durch vollständige Reduktion der Dreifachbindung, durch die Hydrierung eines intermediären Allens (Abb. 2.2) oder durch Polarisations-transfer auf andere Protonenspins zustande kommen.

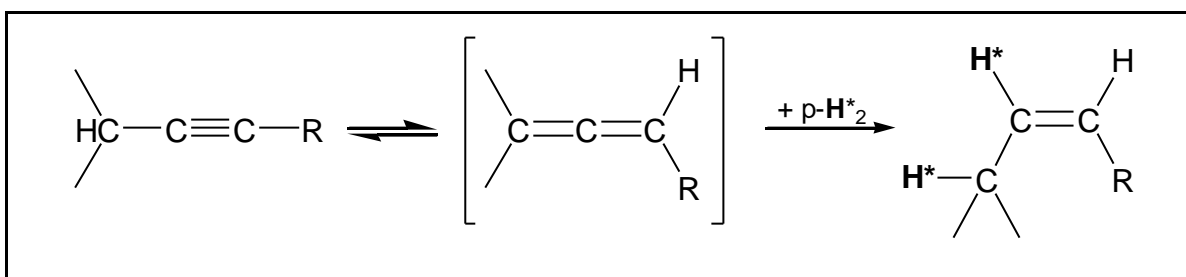


Abb. 2.2: Indirekter Nachweis einer Alkin-Allen-Isomerisierung durch Hydrierung mit Parawasserstoff

Als Folge treten unterschiedliche Polarisationsmuster der NMR-Signale auf, so daß durch Vergleich der gemessenen mit den simulierten Spektren häufig Rückschlüsse auf den Reaktionsweg möglich sind. Somit ist die PHIP-NMR-Spektroskopie eine geeignete Methode, um solche Umlagerungen nachzuweisen.

Kurzkettige aliphatische Alkine stellen ein ideales System zur Untersuchung der Alkin-Allen-Isomerisierung dar. Sie haben wenig Umlagerungsmöglichkeiten, so daß nur eine begrenzte Anzahl an Produkten gebildet werden kann. Dadurch wird die Interpretation der aufgenommenen NMR-Spektren erleichtert, zumal die NMR-Spektren der möglichen Produkte bekannt sind.

Die Reaktion von 2-Pentin mit Parawasserstoff in Anwesenheit von  $[\text{Rh}(\text{COD})(\text{dppb})]\text{BF}_4$  führt zu (Z)-2-Penten, dem direkten Hydrierprodukt. Das 2-Pentin steht im Gleichgewicht mit 1,2-Pentadien und 2,3-Pentadien, deren Hydrierung zu 1-Penten und 2-Penten führen kann. Die möglichen Hydrierreaktionen sind in Abb. 2.7 zusammengefasst.

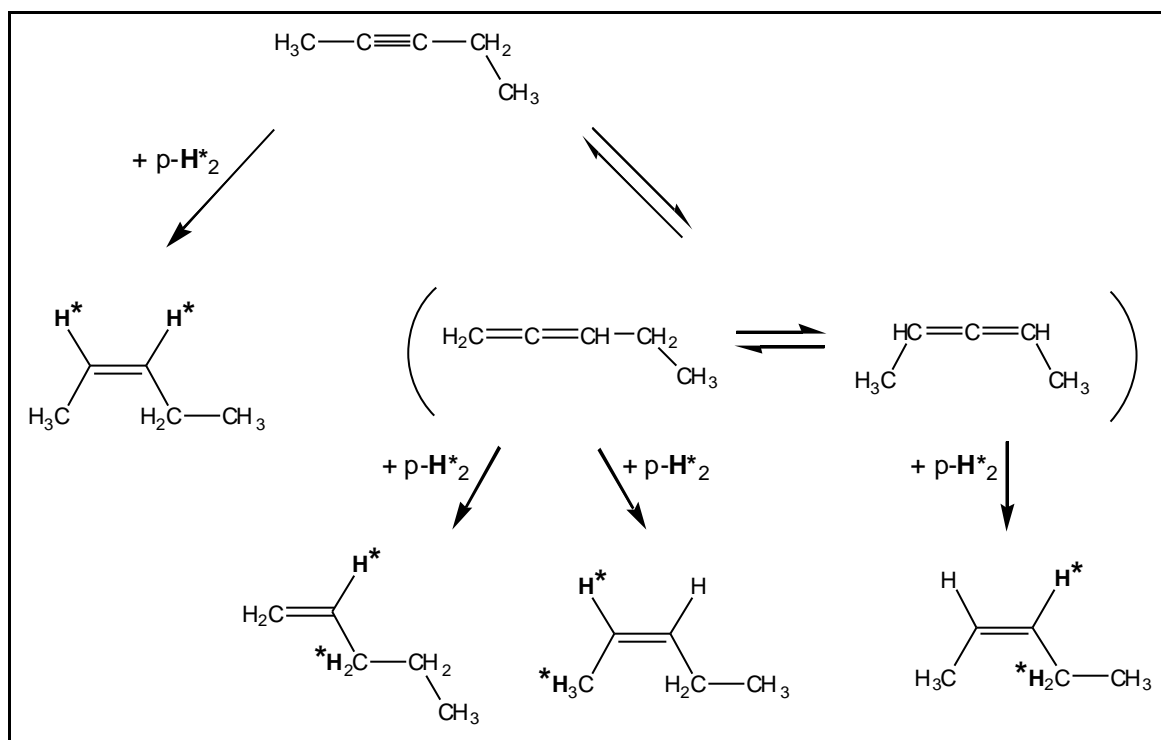


Abb. 2.7: Mögliche Reaktionswege der Hydrierung von 2-Pentin mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$

Im PHIP-NMR-Spektrum der Hydrierung von 2-Pentin (Abb. 2.8) treten neben den Signalen des (Z)-2-Pentens, welches bei direkter Hydrierung der Dreifachbindung entsteht, zusätzliche Signale in Polarisation auf. Die Signalgruppe bei ca. 5,4 ppm ist den olefinischen Protonen des 2-Pentens zuzuordnen. Zusätzlich zeigen die Methylengruppe bei 2,05 ppm und die der Doppelbindung benachbarte Methylgruppe bei 1,6 ppm des 2-Pentens Polarisationssignale. Die Hydrierung zum 1-Penten lässt sich nicht nachweisen.

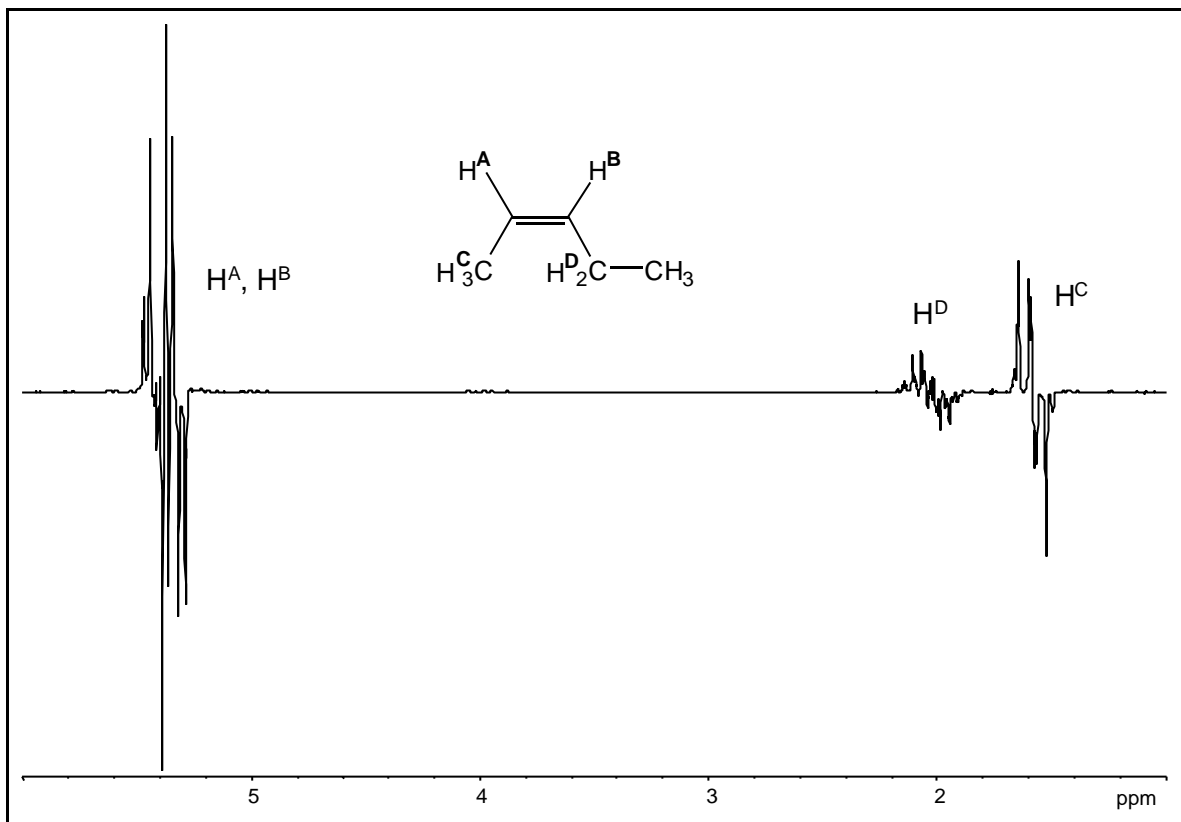


Abb. 2.8: PHIP-NMR-Spektrum der Hydrierung von 2-Pentin mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ .

Es gibt zwei Möglichkeiten, durch die Polarisation in die Protonen  $\text{H}^{\text{C}}$  und  $\text{H}^{\text{D}}$  des 2-Pentins übertragen werden kann:

Der chemische Weg ist die direkte Übertragung des Parawasserstoffs auf eines der sich intermediär bildenden Allene. Dabei werden durch Hydrierung einer der beiden Allendoppelbindungen die Protonen  $\text{H}^{\text{C}}$  und  $\text{H}^{\text{A}}$  oder  $\text{H}^{\text{B}}$  und  $\text{H}^{\text{D}}$  übertragen, und die Signale treten im PHIP-NMR-Spektrum in Polarisation auf. Diese werden von den Signalen der direkten Alkinhydrierung überlagert.

Alternativ können die Polarisationssignale in der Methyl- und der Methylengruppe, wie Simulationen zeigen, auch durch Polarisationstransfer zustande kommen. Durch die starke Kopplung zwischen den beiden - durch direkte Hydrierung des Alkins resultierenden - olefinischen Protonen (hier ein AB-Spinsystem) ist es möglich, daß sich die Polarisation auf das Gesamtspinsystem ausbreitet. Das hat zur Folge, daß die der Doppelbindung

benachbarten Protonen Antiphasensignale zeigen, obwohl in diese Positionen kein Parawasserstoff übertragen wurde.

Der Vergleich der Simulationen der einzelnen Spektren macht jedoch deutlich, daß sich die Signale, die durch Polarisationstransfer entstehen, in ihrem Polarisationsmuster stark von denen unterscheiden, die über die Allenhydrierung im Spektrum auftreten.

In Abb. 2.9 sind die verschiedenen simulierten Spektren im Vergleich mit dem experimentellen Spektrum dargestellt. Besonders deutlich ist der Unterschied der Polarisationsmuster in den Signalen der Methylgruppe bei 1,6 ppm. Hier haben die Signale verschiedener Herkunft eine umgekehrte Phasenlage. Durch Addition der simulierten Spektren der direkten Alkinhydrierung (b) mit denen der beiden verschiedenen Allenhydrierungen (c und d) im Verhältnis 70:10:20 (e) ergibt sich die größtmögliche Übereinstimmung mit dem Experiment.

Dieses Ergebnis legt nahe, daß die Alkin-Allen-Isomerisierung ungefähr zu 30% stattfindet und die terminale Allendoppelbindung bevorzugt hydriert wird.

Die Simulationen wurden mit dem C++-Programm DYPAS<sup>[41]</sup> (Dynamic PASADENA Spectroscopy) durchgeführt, das in unserer Arbeitsgruppe von Timo O. Reis entwickelt wurde und auf der C++-Klassenbibliothek GAMMA<sup>[42]</sup> basiert.

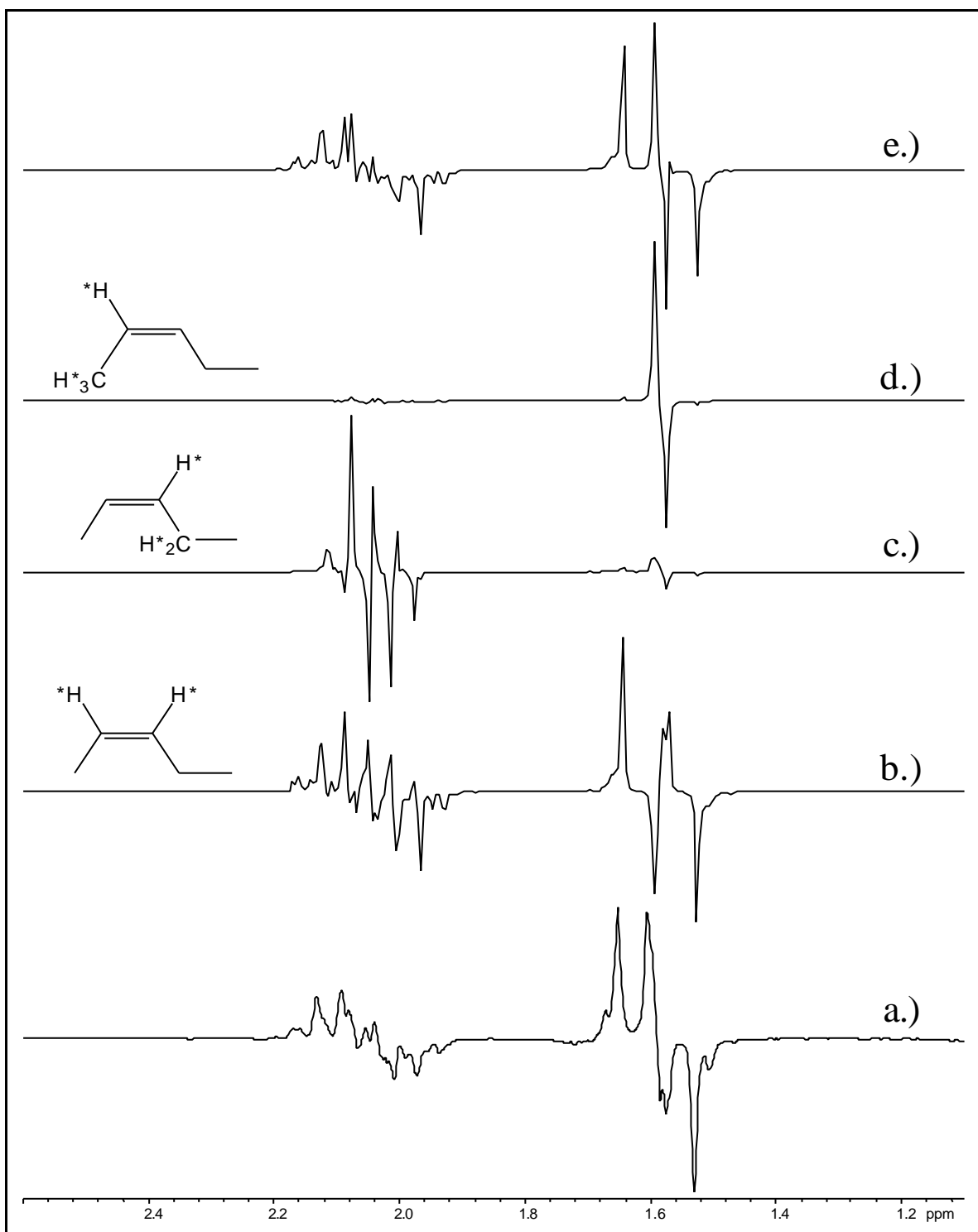


Abb. 2.9: Aliphatischer Bereich des PHIP-NMR-Spektrums der Hydrierung von 2-Pentin  
 a.) experimentelles Spektrum b.)c.)d.) Simulation der verschiedenen  
 Übertragungspositionen des Parawasserstoffs ( $\text{H}^*$ ) e.) Addition der Spektren b, c  
 und d im Verhältnis 70:10:20.

Bei der Simulation der Spektren konnten keine Relaxationsphänomene berücksichtigt werden, da hierzu die zur Verfügung stehende Rechnerkapazität zur Berechnung von 10-Spinsystemen nicht ausreicht. Bezieht man die Relaxationseffekte in die Simulation mit ein, benötigt das Programm bei 6-Spinsystemen bereits mindestens einen Arbeitsspeicher von 256 MB, für ein 8-Spinsystem schon 64 GB und schließlich für ein 10-Spinsystem 16384 GB\*.

Für die Interpretation der gemessenen Spektren ist es jedoch zulässig, die Relaxation zu vernachlässigen, da sie hier nur eine untergeordnete Rolle spielt.

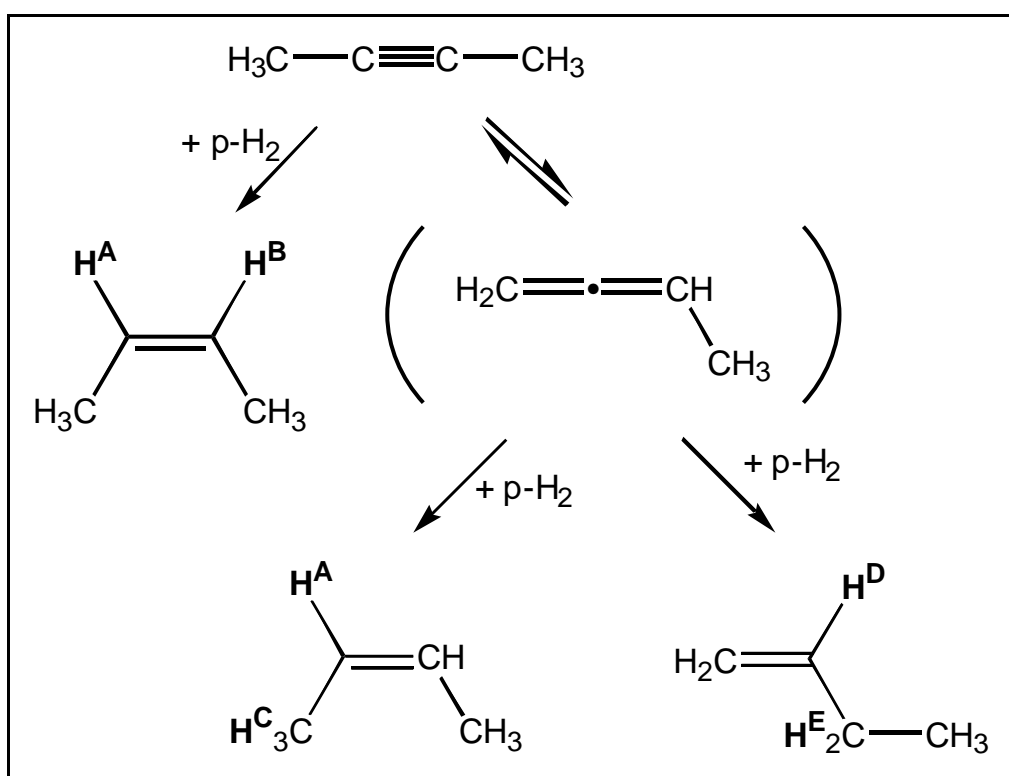


Abb. 2.10: Reaktionswege der Hydrierung von 2-Butin mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ .

\* Der rechnerintensivste Anteil der Simulationen ist die Berechnung einer  $2^{2n} \times 2^{2n}$ -Matrix. Da jedes einzelne Matrixelement 16 Byte Arbeitsspeicher belegt, lässt sich der benötigte Gesamtarbeitsspeicher nach

$$\frac{(2^{2n} \times 2^{2n})}{2^{20}} \cdot 16 \text{ [MB]} \text{ (n = Anzahl der Spins) berechnen.}$$

Eine Alkin-Allen-Isomerisierung tritt auch bei der Hydrierung von 2-Butin auf, das sich nur in 1,2-Butadien umlagern kann. Bei dieser Reaktion entstehen, im Gegensatz zur Hydrierung von 2-Pentin, zwei verschiedene Produkte, und zwar 1-Buten und 2-Buten (Abb. 2.10). Das 2-Buten kann entweder durch direkte Hydrierung der Dreifachbindung oder durch die Reduktion der terminalen Doppelbindung des 1,2-Butadiens gebildet werden. Das 1-Buten kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Reaktionswegen entstehen. Einerseits kann das 2-Butin zunächst zum 1-Butin umlagern und in einer Folgereaktion hydriert werden. Die zweite Möglichkeit ist die Isomerisierung des 2-Butins zum 1,2-Butadien und die anschließende Hydrierung der internen Doppelbindung.

Das PHIP-NMR-Spektrum der Reaktion (Abb. 2.11) weist durch die auftretende Polarisation in den Signalen der Protonen  $H^E$  und  $H^D$  eindeutig den letzteren Reaktionsweg nach. Bei der direkten Hydrierung des 1-Butins wären auch Polarisations-signale der endständigen Protonen zu erwarten, die in diesem Spektrum fehlen. Zusätzlich sind die beobachteten Signale ein weiterer Beweis für das Aus-treten einer Alkin-Allen-Isomerisierung und deren Nachweismöglichkeit mit der PHIP-Methode.

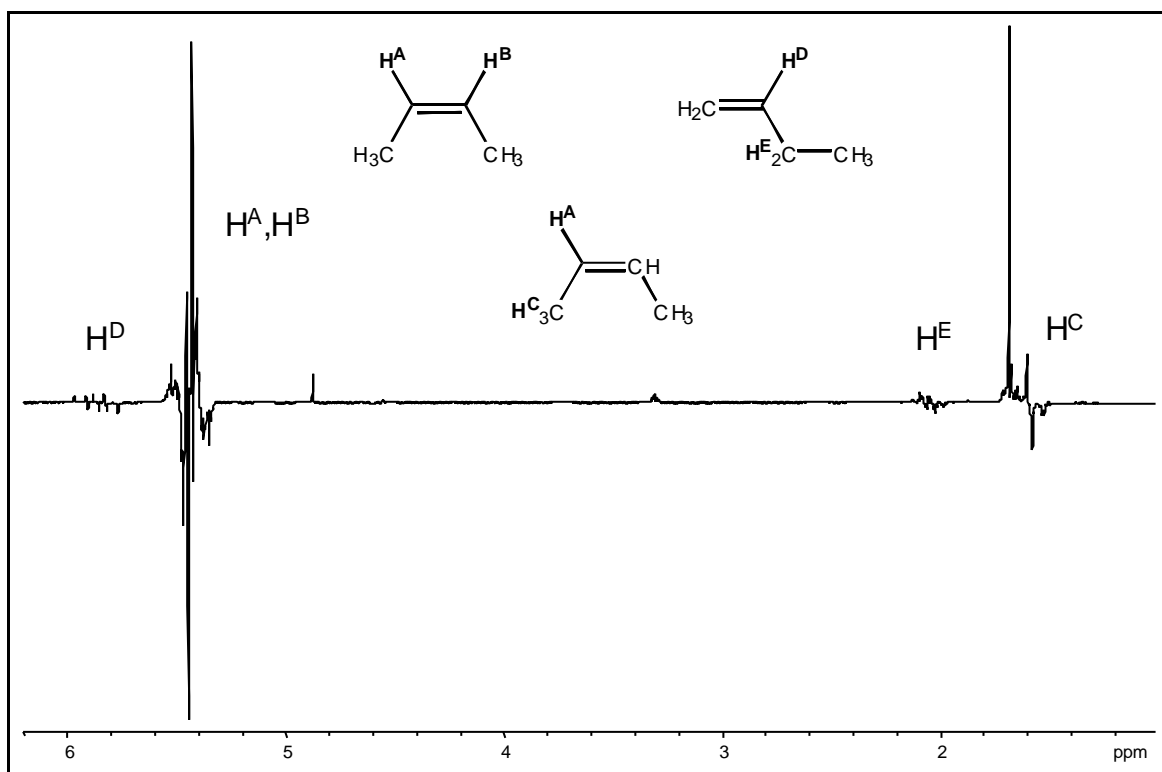


Abb. 2.11: PHIP-NMR-Spektrum der Hydrierung von 2-Butin mit  $[Rh(dppb)(COD)]BF_4$



Die Hydrierungen dieser Alkine wurden auch mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator durchgeführt. Die Isomerisierung zum Allen tritt mit diesem Katalysator aber in einem so geringen Maße auf, daß eine eindeutige Zuordnung der schwachen Signale nicht möglich ist.

## 2.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Hydrierung von Allenen unter Verwendung von zwei verschiedenen homogenen Katalysatoren dargelegt.

Im kumulierten Doppelbindungssystem der Allene sind die  $\pi$ -Bindungen orthogonal zueinander angeordnet, so daß pro Katalysezyklus nur eine Doppelbindung an den Katalysator koordinieren und umgesetzt werden kann. Gelingt es durch Modifikation des Katalysators oder des Substrates, die Koordination einer speziellen Doppelbindung zu begünstigen, können Allene regioselektiv hydriert werden.

Zur Untersuchung der Regioselektivität der Hydrierung von Allenen wurden die Reaktionen mit zwei Katalysatoren durchgeführt. Die Hydrierungen von Allenen mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  verlaufen unselektiv. Mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator wurde die regioselektive Hydrierung von unsymmetrisch substituierten Allenen an der höher substituierten Doppelbindung mit der PHIP-Methode nachgewiesen. Diese Regioselektivität wird durch Substituenten mit +I-Effekt an einer Allendoppelbindung begünstigt, wodurch die sterischen Effekte in den Hintergrund treten. Zusätzlich ermöglicht der Ruthenium-Komplex durch seine offene Halbsandwichstruktur auch die Anlagerung und damit die Reduktion stark substituierter Mehrfachbindungen.

Desweiteren wurde der indirekte Nachweis von Alkin-Allen-Isomerisierungen erbracht. Für die Untersuchung dieser Umlagerung ist die PHIP-NMR-Spektroskopie sehr gut geeignet. Anhand der Polarisationsmuster der Signale können die Übertragungspositionen der Wasserstoffatome genau nachgewiesen und so verschiedene Reaktionswege selbst bei der Bildung gleicher Endprodukte unterschieden werden. So konnte mit dieser Methode eine Alkin-Allen-Isomerisierung von 2-Butin und 2-Pentin durch Hydrierung des entsprechenden, sich intermediär bildenden Allens aufgezeigt werden.

### 3. Selektive Hydrierung von Alkinen

Die katalytische Hydrierung von Alkinen ist eine gut untersuchte Reaktion, bei der verschiedene Produkte gebildet werden können. Durch partielle Hydrierung der Dreifachbindung können zwei Stereoisomere, nämlich das (Z)- und das (E)-Alken, entstehen. Wird das Alkin vollständig reduziert, so läuft die Reaktion bis zum gesättigten Alkan ab.

Mit homogenen Übergangsmetall-Katalysatoren werden meist Produktgemische erhalten. Durch eine geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ist es jedoch mit einigen homogenen Katalysatorsystemen gelungen, eine selektive Alkinhydrierung zu (Z)-Alkenen zu erreichen <sup>[30,43,44]</sup>.

Im folgenden werden PHIP-NMR-spektroskopische Untersuchungen der homogenen Alkinhydrierung dargestellt. Es wird gezeigt, daß diese *in situ*-Methode geeignet ist, um schon nach geringen Umsätzen eine Aussage über die Selektivität der Reaktion zu treffen. Ein Wasserstofftransfer in unterschiedliche Positionen führt zu verschiedenen Polarisationsmustern im NMR-Spektrum und ermöglicht somit eine Charakterisierung des gebildeten Produktes und eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

Im folgenden Kapitel wird zuerst der allgemein bekannte Mechanismus der Hydrierung von Alkinen mit homogenen einkernigen Katalysatoren vorgestellt. Zusätzlich wird die Detektion der (Z)-Alkene mit der PHIP-NMR-Spektroskopie dargelegt.

Das Kapitel 3.2. beschäftigt sich mit der PHIP-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Alkinhydrierung mit dem [Cp\*Ru(Sorb)]TfI-Katalysator. Es wird gezeigt, daß diese Reaktion nach einem anderen Reaktionsmechanismus verläuft und zu einer selektiven (E)-Alkenbildung führt.

### 3.1. Selektive Hydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen

Die Hydrierung von Alkinen mit homogenen, einkernigen Metallkomplexen ist cis-stereospezifisch. Diese Reaktion verläuft nach dem in Abb. 3.1 am Beispiel des  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Katalysators dargestellten Mechanismus.

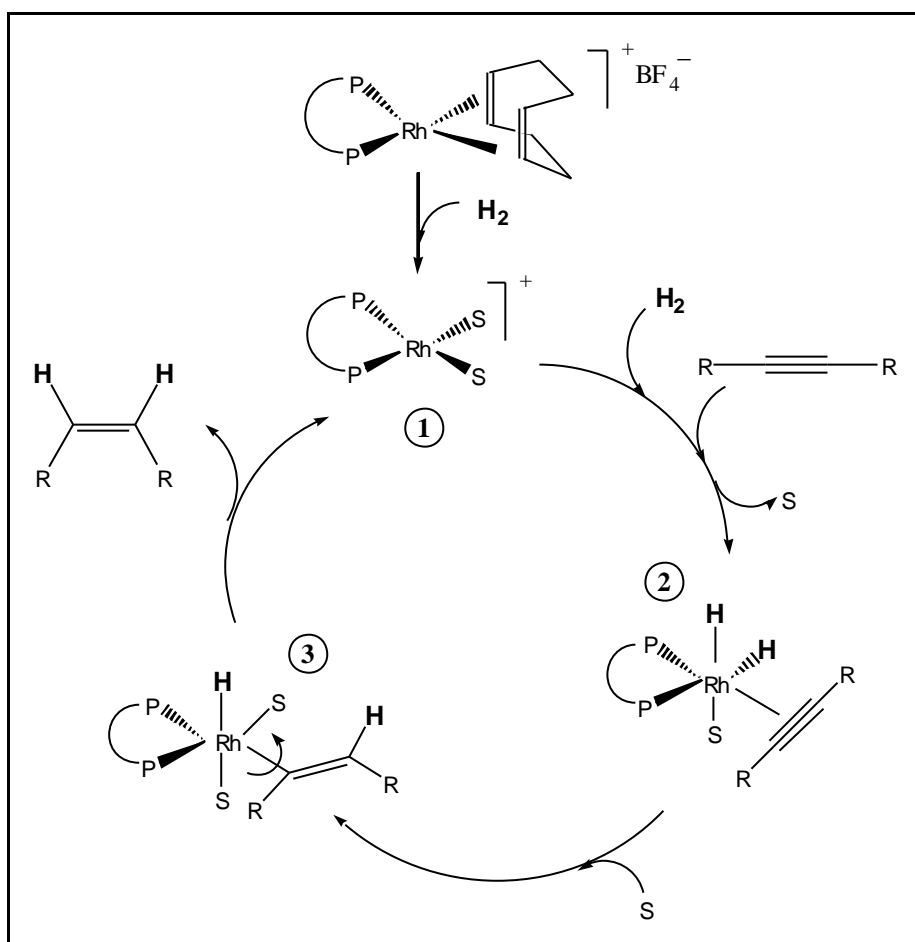


Abb. 3.1: Katalysezyklus der Hydrierung von Alkinen zu (Z)-Alkenen am Beispiel des homogenen  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Katalysators (nach<sup>[29]</sup>).

Durch reduktive Eliminierung des Cyclooctadien-Liganden (COD) bildet sich die aktive Katalysator-Spezies (1). Danach erfolgt die oxidative Addition des Alkins und des Wasserstoffs an das Metallzentrum. Die Reihenfolge der Addition ist variabel, weshalb

man die ungesättigte Route von der Hydridroute unterscheidet. Der Unterschied in den beiden Wegen hat jedoch keinen Einfluß auf den stereochemischen Verlauf der Reaktion. Aus dem Dihydrid-Substrat-Katalysator-Komplex (2) entsteht durch Insertion des Alkins in eine Metall-Wasserstoff-Bindung ein (Z)-Vinylkomplex (3). In dieser Zwischenstufe ist bereits die Stereochemie des Produktes festgelegt. Das zweite Wasserstoffatom kann nur unter Erhaltung der Konfiguration an das  $\alpha$ -Vinylkohlenstoffatom addieren. Anschließend bildet sich das (Z)-Alken durch reduktive Eliminierung. Das thermodynamisch stabilere (E)-Alken wird erst in einer nachfolgenden Isomerisierungsreaktion gebildet. Als Nebenprodukt tritt das Alkan auf, welches meist erst nach vollständiger Hydrierung der Dreifach- zur Doppelbindung entsteht, da die Alkinkoordinierung an den Katalysator bevorzugt ist.

Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Druck und Temperatur), die Variation der Liganden am Katalysator und des Reaktionsmediums kann jedoch die Stereoselektivität der Reaktion beeinflusst werden. Es gelingt sowohl eine Unterdrückung der Isomerisierungsreaktion als auch der Weiterreduktion des Alkens, so daß (Z)-Alkene selektiv gebildet werden.

Die cis-Selektivität der Alkinhydrierung wird am Beispiel der Hydrierung von 3-Phenyl-2-propin-1-ol mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  als Katalysator aufgezeigt. Die Polarisationsignale im PHIP-NMR-Spektrum (Abb. 3.2) sind der Bildung von (Z)-3-Phenyl-2-propen-1-ol zuzuordnen, die eine für cis-ständige Protonen typischen Kopplungskonstante von 11,8 Hz aufweisen.

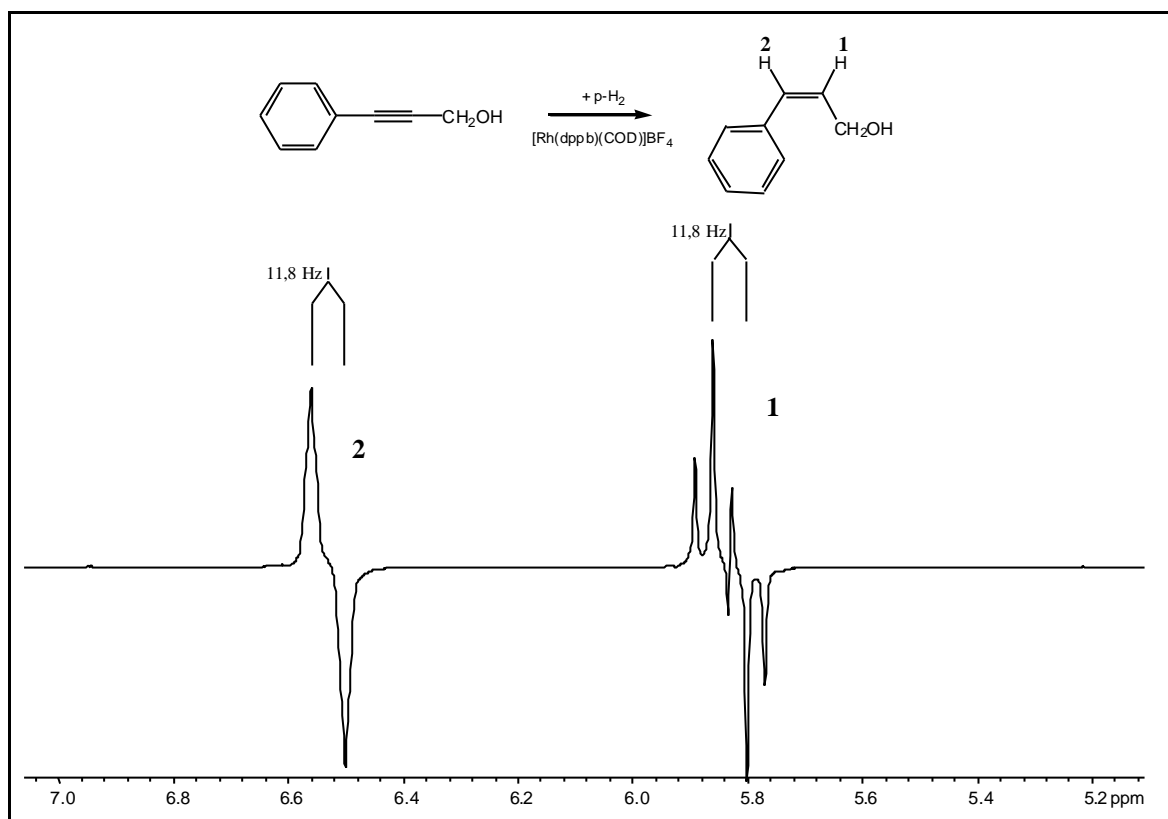


Abb. 3.2: PHIP-NMR-Spektrum der Hydrierung von 3-Phenyl-2-propin-1-ol mit  $[Rh(dppb)(COD)]BF_4$ .

### 3.2. Selektive Hydrierung von Alkinen zu (E)-Alkenen

Die selektive Darstellung von (E)-Alkenen ist in der organischen Synthesechemie erstrebenswert, um eine aufwendige Trennung von Produktgemischen zu vermeiden und damit Aufarbeitungsschritte zu sparen.

Bei den meisten homogen katalysierten Hydrierungen von Alkinen treten zwar (E)-Alkene als Nebenprodukte auf, sie entstehen jedoch durch Isomerisierung des zuerst gebildeten (Z)-Alkens. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen kann das (Z)/(E)-Verhältnis gesteuert werden; eine vollständige (E)-Selektivität wird dadurch aber nicht erreicht. Es ist nochmals darauf hinzuweisen, daß normalerweise eine Hydrierung zum (Z)-Alken aus stereochemischen Gründen eindeutig bevorzugt ist.

Tani et al.<sup>[45]</sup> gelang die selektive Darstellung von (E)-Alkenen durch Transferhydrierung von Alkinen mit Methanol. Als Katalysator wurde ein Hydrido(methoxo)iridium(III)-Komplex eingesetzt. Der vorgeschlagene Mechanismus basiert wiederum auf der primären Bildung des (Z)-Alkens und einer anschließenden Isomerisierung zum (E)-Alken. Nachteilig bei dieser Reaktion ist, daß die Unterdrückung der vollständigen Reduktion des Alkins zum Alkan bisher nicht gelungen ist.

In der Literatur ist nur ein homogener Katalysator bekannt, der eine selektive Hydrierung von Alkinen zu (E)-Alkenen ermöglicht. Hierbei handelt es sich um  $(\mu\text{-H})_2\text{Rh}_2[\text{P}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_3]_4$ , ein zweikerniger verbrückter, quadratisch planarer Rhodium-Komplex. Mit diesem Katalysator ist Burch et al.<sup>[46, 47]</sup> erstmals die selektive trans-Hydrierung von Dialkyl- und Diarylalkinen gelungen. Bei dieser Reaktion spielt die Beteiligung von zwei Metallzentren eine entscheidende Rolle: Das Alkin koordiniert als Brückenligand, wodurch der Wasserstoff es von beiden Seiten angreifen kann; es kommt zur Bildung des (E)-Alkens.

Im folgenden wird nun der erste einkernige homogene Katalysator vorgestellt, der die selektive Hydrierung von Alkinen zu (E)-Alkenen ermöglicht. Es wird gezeigt, daß Parawasserstoff in Verbindung mit der *in situ*-NMR-Spektroskopie eine geeignete Sonde darstellt, um die (E)-Alkene als direkte Hydrierprodukte nachzuweisen und gleichzeitig deren Bildung durch Isomerisierung der (Z)-Alkene auszuschließen.

### 3.2.1. Hydrierung von Alkinen mit $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{Tfl}$

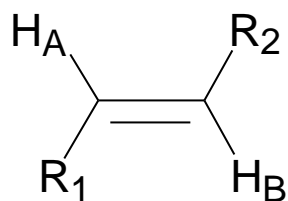
Der im Rahmen dieser Untersuchungen eingesetzte  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{Tfl}$ -Katalysator wurde bereits in Kapitel 1.3.1 vorgestellt und näher beschrieben.

In Hydrierreaktionen wird zunächst die koordinierte Sorbinsäure reduktiv eliminiert, so daß als aktiver Katalysator ein  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Fragment entsteht. Diese Spezies ist koordinativ ungesättigt und ermöglicht die ungehinderte Anlagerung der Substrate. Im folgenden werden die Hydrierung mit Parawasserstoff von verschiedenen aliphatischen und cyclischen Alkinen mit diesem Ruthenium-Katalysator vorgestellt, und mögliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

### 3.2.1.1. Aliphatische Alkine

Nach dem in Kapitel 3.1. beschriebenen Hydriermechanismus von Alkinen mit einkernigen homogenen Katalysatoren ist auch mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Komplex eine cis-Stereoselektivität zu erwarten. PHIP-NMR-spektroskopische Experimente widerlegen jedoch diese Annahme; die detektierten Polarisationsignale können eindeutig einer ausschließlichen Bildung des jeweiligen (E)-Alkens zugeordnet werden.

Es wurden terminale und interne aliphatische Alkine mit verschiedenen Substituenten, wie z.B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Phenyl- und Methoxygruppen, sowie unfunktionalisierte Alkine untersucht. Bei der Hydrierung der internen Alkine mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator tritt immer eine stereospezifische (E)-Alkenbildung auf. In Tab. 3.1 sind die chemischen Verschiebungen und die jeweils entscheidende Kopplungskonstante zwischen den trans-ständigen olefinischen Protonen der gebildeten (E)-Alkene zusammengefaßt.



R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	δ <sub>A</sub> [ppm]	δ <sub>B</sub> [ppm]	<sup>3</sup> J(H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> ) [Hz]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5.42	5.42	15.0
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.46	5.36	15.0
CH <sub>3</sub>	C≡CCH <sub>3</sub>	5.98	5.42	15.7
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6.24	6.40	15.8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.44	5.44	15.0
C <sub>2</sub> D <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> D <sub>5</sub>	5.43	5.43	15.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6.26	6.38	16.0
CH <sub>2</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5.57	5.68	15.6
CH <sub>2</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	6.36	6.61	16.0
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.56	5.41	15.5
CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5.43	5.64	15.4
CH(OH)CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.40	5.67	15.2
CH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.41	5.54	15.6
C(O)CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6.07	6.99	16.1
CH(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	5.40	5.83	15.8

Tab. 3.1: NMR-Daten der durch Hydrierung von Alkinen mit [Cp\*Ru(Sorb)]TfI erhaltenen (E)-Alkene

Die Signale der (Z)- und (E)-Alkene sind im NMR-Spektrum durch die charakteristische <sup>3</sup>J(HH)-Kopplungskonstante der olefinischen Protonen zu unterscheiden. Dieses sei anhand des Vergleichs der PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von 3-Hexin-1-ol mit zwei verschiedenen Katalysatoren verdeutlicht (Abb. 3.4). Mit dem Ruthenium-Katalysator tritt eine Kopplungskonstante von <sup>3</sup>J(HH) = 15,5 Hz zwischen den übertragenen Wasserstoff-



atomen auf, ein typischer Wert für trans-ständige olefinische Protonen. Demgegenüber haben die beiden cis-ständigen Protonen bei der Hydrierung mit dem Rhodium-Katalysator eine kleinere Kopplungskonstante von  $^3J(\text{HH}) = 10,8 \text{ Hz}$ .

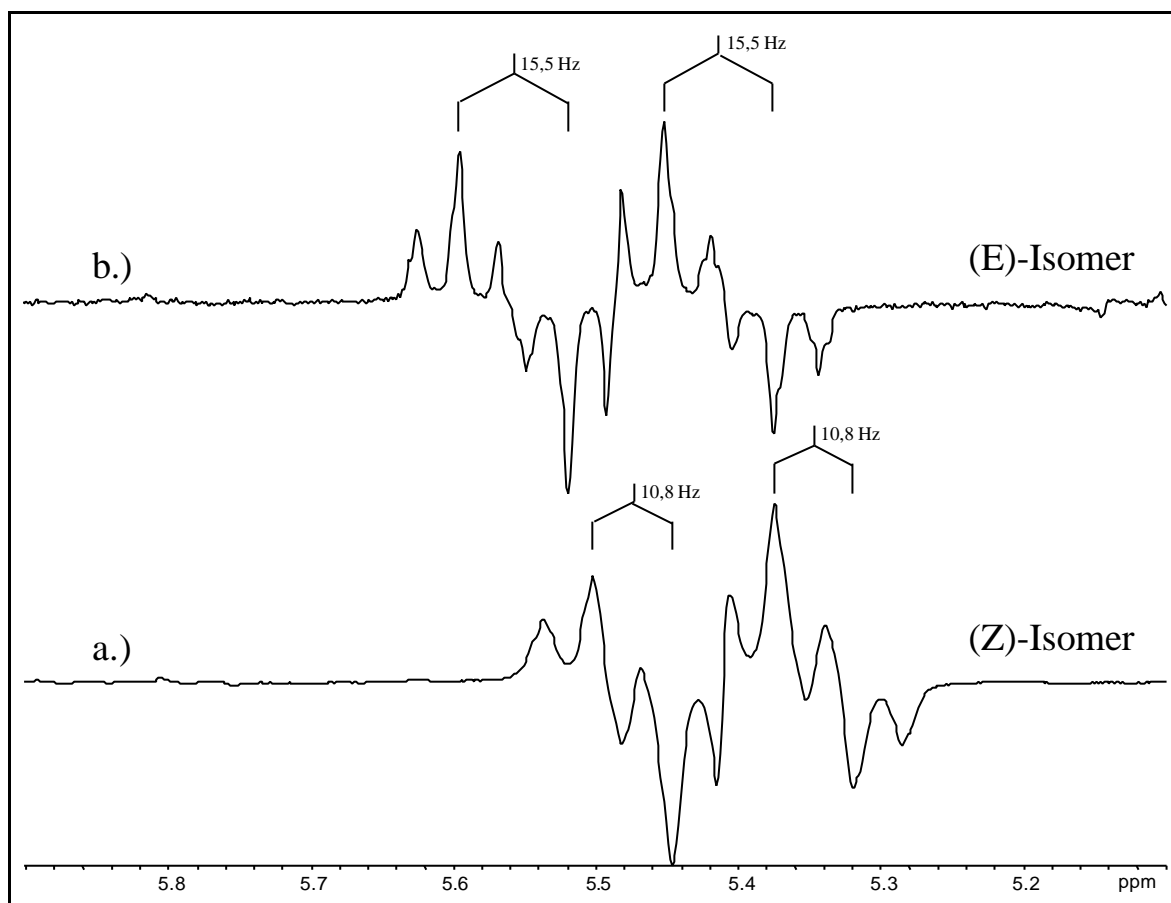


Abb. 3.4: Ausschnitte der PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von 3-Hexin-1-ol mit verschiedenen Katalysatoren: a.)  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ , b.)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ .

Die trans-Selektivität ist unabhängig von der Reaktionstemperatur und dem eingesetzten Lösungsmittel. Messungen bei niedrigen Temperaturen zeigen, daß die Reaktion je nach Substrat zwischen 283 K und 293 K beginnt und sich ausschließlich das (E)-Alken bildet.

Eine Ausnahme bilden die phenylsubstituierten Alkine, bei deren Hydrierung mit zunehmender Temperatur der Anteil an (Z)-Alken zunimmt, bis es schließlich bei ca. 323K das einzige Produkt ist. Abb. 3.5. zeigt als Beispiel die Hydrierung von 1-Phenyl-1-propin.

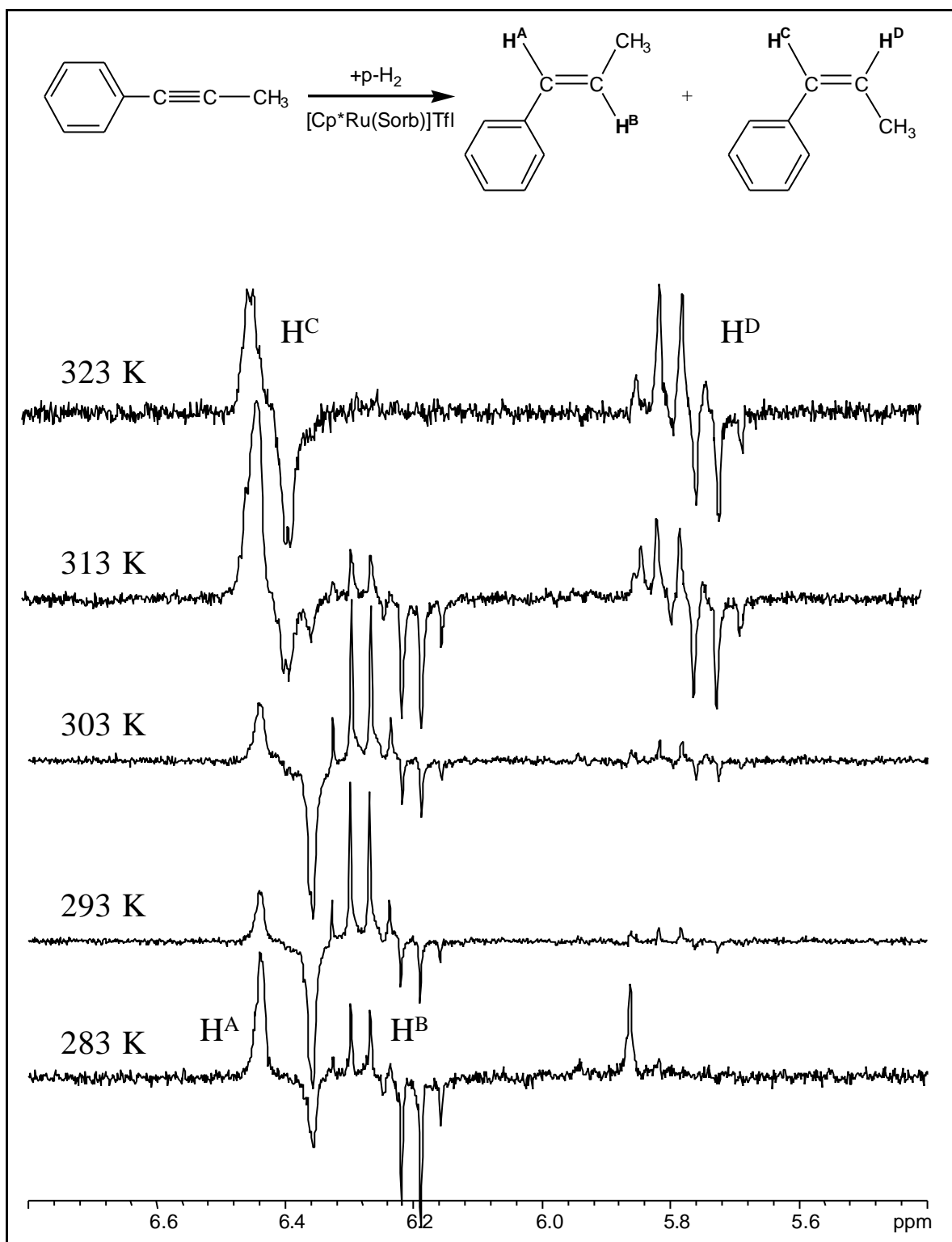


Abb. 3.5: PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von 1-Phenyl-1-propin mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$  bei verschiedenen Temperaturen.

Dieser stereochemische Verlauf deutet auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus hin, der später diskutiert wird.

Alkine mit terminalen Dreifachbindungen sind, unabhängig von den funktionellen Gruppen, völlig unreaktiv. Es können weder Polarisations- noch thermische Produktsignale bei der Hydrierung dieser Substrate detektiert werden. Dieses lässt sich möglicherweise mit der Bildung eines stabilen Vinylidenkomplexes erklären (Abb. 3.6).

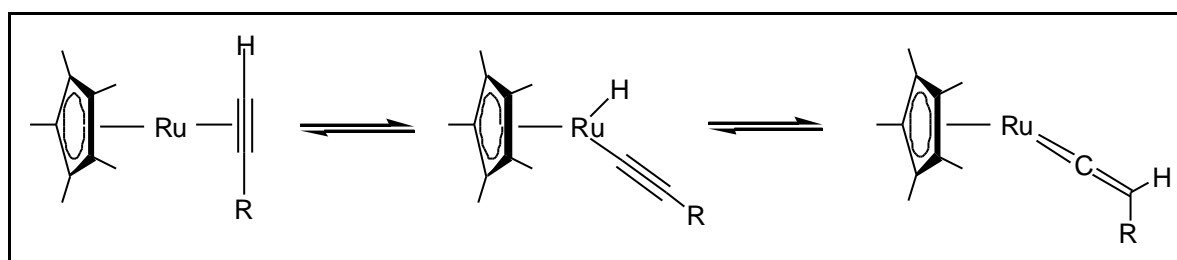


Abb. 3.6: Umlagerung eines 1-Alkinkomplexes über einen Alkynylkomplex zum Vinylidenkomplex.

Die hohe Acidität des Wasserstoffs an der endständigen Dreifachbindung ermöglicht die Insertion des Rutheniums in die C-H-Bindung unter der Bildung eines  $\sigma$ -Alkynylkomplexes. Dieser isomerisiert rasch zum Vinylidenkomplex, wodurch der Katalysator nicht mehr hydrieraktiv ist. Diese Alkin-Vinyliden-Umlagerung ist eine bekannte Reaktion, die vielfach in der Literatur auch bei Rutheniumkomplexen beobachtet und beschrieben wurde<sup>[48, 49, 50]</sup>.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwar keine eindeutigen Beweise für die Bildung des Vinylidenkomplexes gefunden werden; der große Reaktivitätsunterschied zwischen den terminalen und den internen Alkinen spricht jedoch für die Bildung eines stabilen Katalysator-Substrat-Komplexes. Diese Annahme wird durch Hydrierexperimente unterstützt, in denen terminale und interne Alkine gleichzeitig in einer Art Konkurrenzreaktion eingesetzt wurden. Sind beide Substrate nebeneinander anwesend, so tritt keine Reaktion auf. Setzt man das terminale Alkin erst nach Einsetzen der Hydrierung des internen Alkins der Reaktionslösung zu, führt dies zu einem Reaktionsabbruch. Diese

Beobachtungen zeigen deutlich, daß Alkine mit terminalen Dreifachbindungen so stark an den Katalysator koordinieren, daß keine weitere Reaktion möglich ist.

### **3.2.1.2. Cyclische Alkine**

Hydrierungen von Cycloalkinen mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator sollten Aufschluß darüber geben, ob auch bei Ringsystemen eine Stereoselektivität der Reaktion zu beobachten ist.

Die Cycloalkine wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Fürstner am MPI in Mülheim durch Ringschlußmetathese von Diinen dargestellt<sup>[51]</sup>. Die stereoselektive Hydrierung dieser Alkine ist erstrebenswert, da bei der Herstellung von Cycloalkenen aus Dienen meist (E)/(Z)-Gemische entstehen. Die Cycloalkene sind Ausgangsstoffe für zahlreiche Naturstoffsynthesen, bei denen meist nur ein Stereoisomer erwünscht ist. Wenn es möglich ist, das (E)-Cycloalken stereoselektiv durch Hydrierung der Cycloalkine zu erhalten, können aufwendige Isomerentrennungsschritte übergangen werden, und die Synthese der Naturstoffe wird kostengünstiger.

Es wurden mehrere 12- und 14-gliedrige Cycloalkine mit Parawasserstoff hydriert. Die PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung eines 14-gliedrigen Cycloalkins mit zwei verschiedenen Katalysatoren sind in Abb. 3.7 dargestellt.

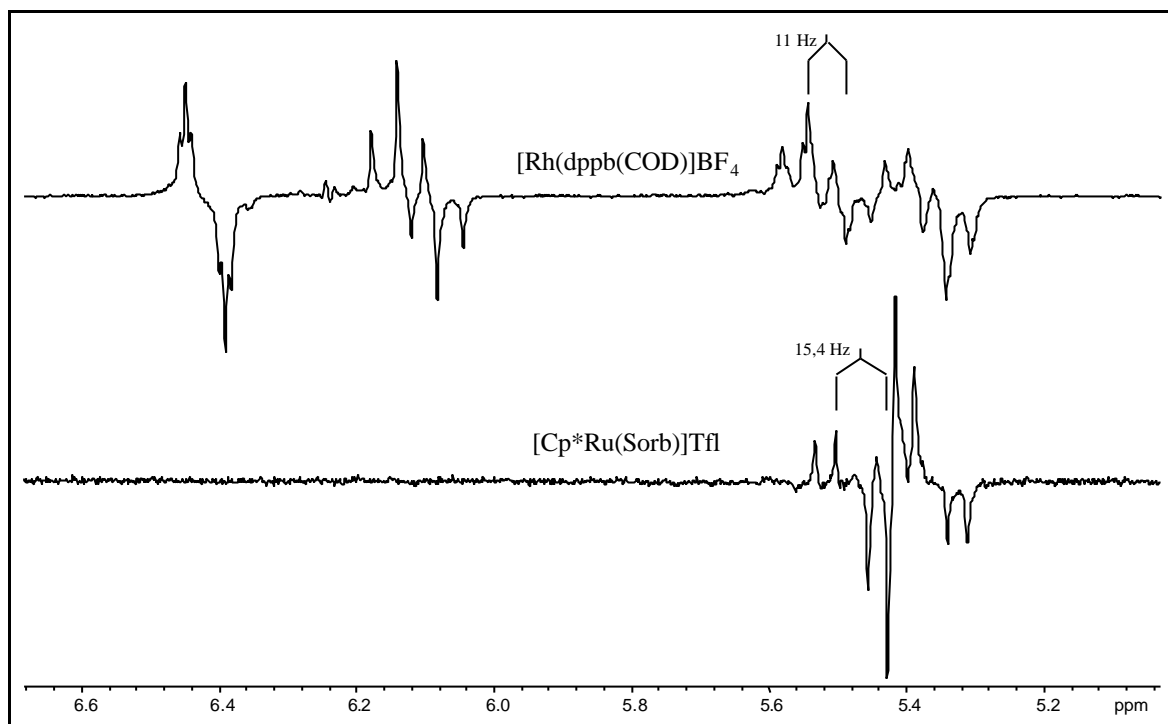


Abb. 3.7: Ausschnitt des PHIP-NMR-Spektrums der Hydrierung eines cyclischen Alkins mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ .

Auch bei dieser Reaktion kann eine stereoselektive Bildung des (E)-Cycloalkens mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator nachgewiesen werden. Die Signale der übertragenen Protonen bei 5,43 ppm weisen eine trans-Kopplungskonstante von  $^3\text{J}(\text{HH})=15,4$  Hz. Bei diesen Ringgrößen spielen Ringspannungen noch keine große Rolle, so daß die (E)-Isomere stabil sind.

Die Hydrierung des gleichen Cycloalkins mit dem  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Katalysator führt, wie erwartet, zum (Z)-Cycloalken [ $^3\text{J}(\text{HH}) = 11$  Hz]. Zusätzlich tritt eine Umlagerung der Dreifachbindung zum Sauerstoff auf, so daß sich bei der Hydrierung ein weiteres (Z)-Cycloalken bildet. Eine solche unerwünschte Nebenreaktion tritt mit dem Ruthenium-Katalysator nicht auf.

In Abb. 3.8 sind die im PHIP-NMR-Spektrum detektierten Produkte dargestellt.

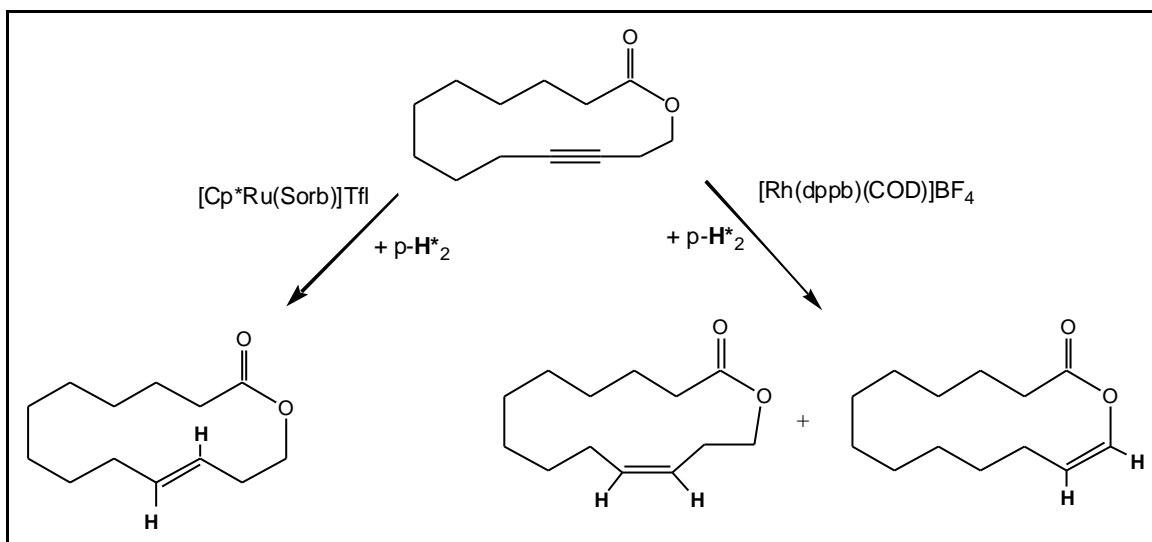


Abb. 3.8: Produkte der Hydrierung eines 14-gliedrigen Cycloalkins mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ .

### 3.2.1.3. Trans-Stereoselektivität durch Bildung eines zweikernigen Ruthenium-Komplexes

Die trans-Stereoselektivität ist nicht durch den bekannten Hydriermechanismus mit einkernigen Übergangsmetallkomplexen erklärbar. Hier bildet sich immer ein (Z)-Vinyl-Katalysator-Komplex als Zwischenstufe, durch den die stereoselektive Bildung des (Z)-Alkens festgelegt ist.

Alle während der vorliegenden Arbeit aufgenommenen PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von internen aliphatischen und cyclischen Alkinen mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator beweisen, daß das (E)-Alken durch direkte Hydrierung gebildet wird. Auch bei drastischer Verkürzung der Posthydrierzeit (Wartezeit zwischen der Einleitung des Parawasserstoffs und Setzen des Detektionspulses) wurden keine Signale des (Z)-Alkens detektiert. Somit kann eine schnelle (Z)/(E)-Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren (E)-Alken ausgeschlossen werden. Diese Selektivität bleibt bei den meisten Alkinen über einen weiten Temperaturbereich erhalten, nur bei phenylsubstituierten Alkinen ändert sich der stereochemische Verlauf bei Temperaturerhöhung.

Die direkte Hydrierung von Alkinen zu (E)-Alkenen mit homogenen Katalysatoren kann nur mit dem Auftreten eines mehrkernigen Komplexes erklärt werden. Bei einkernigen Komplexen bildet sich immer ein (Z)-Vinylkomplex als Zwischenstufe, durch den der stereochemische Verlauf zum (Z)-Alken festgelegt ist. In Abb. 3.9 ist ein möglicher Mechanismus der stereoselektiven Hydrierung von Alkinen zu (E)-Alkenen dargestellt.

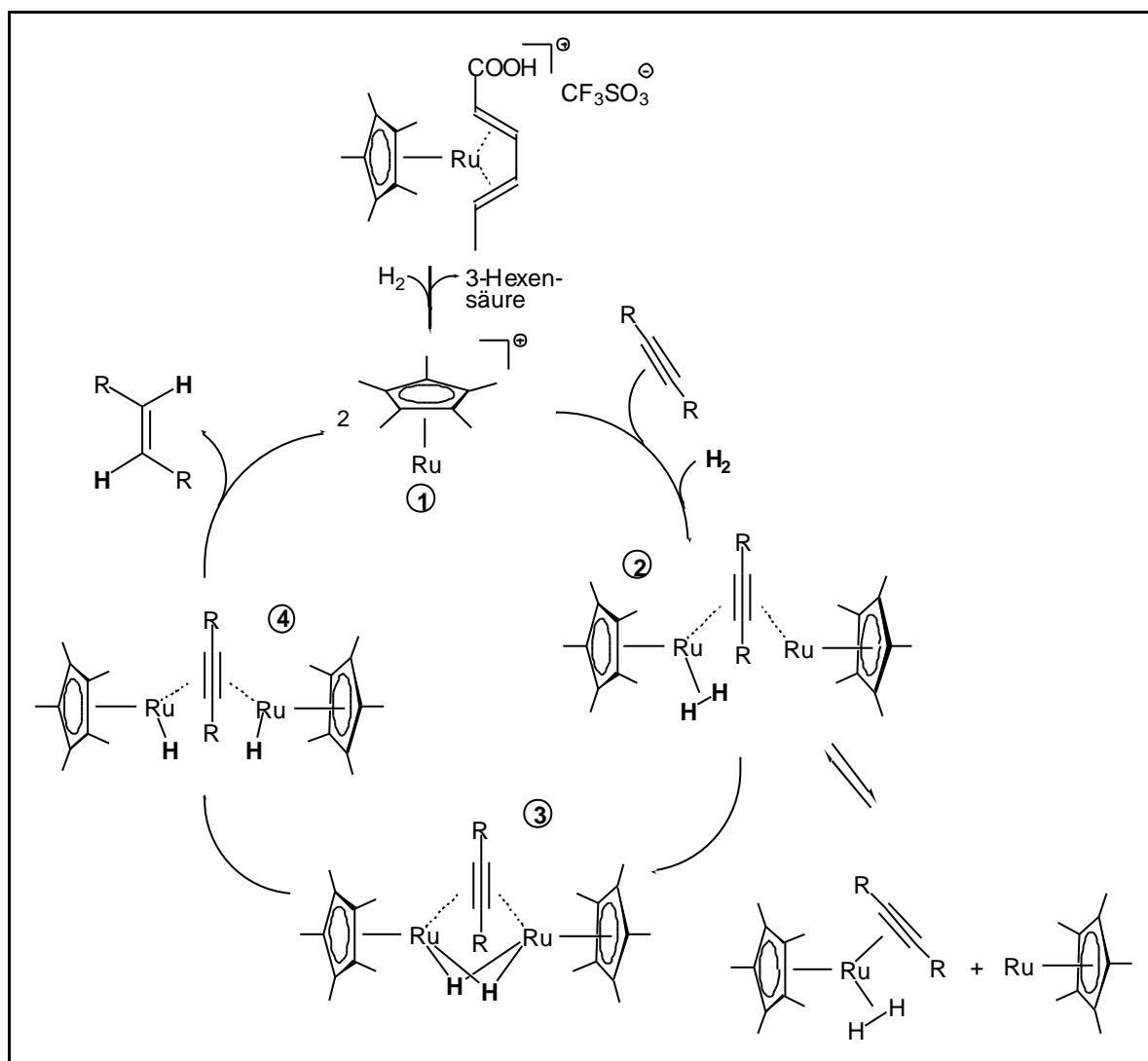


Abb. 3.9: Postulierter Mechanismus der trans-Hydrierung von internen Alkinen über einen zweikernigen  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Komplex.

Zunächst wird durch reduktive Eliminierung der Sorbinsäure der aktive  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Katalysator (1) gebildet. Durch Addition des internen Alkins und des Wasserstoffs entsteht ein zweikerniger Komplex (3), der durch Verbrückung der Liganden stabilisiert wird. Diese Komplexgeometrie ermöglicht die Übertragung der beiden Wasserstoffatome von zwei verschiedenen Seiten auf das Alkin und somit die Bildung des (E)-Alkens. Dabei muß die Separation der Wasserstoffatome auf die beiden Metallzentren (4) schnell gegenüber der Addition an das Alkin erfolgen. Nur dadurch bleibt deren Paarkorrelation erhalten, eine Grundvoraussetzung für die Detektion von Polarisationsignalen der Produkte im PHIP-NMR-Spektrum.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der PHIP-Methode ist es grundsätzlich möglich, Katalysatorintermediate (z.B. Dihydrid-Katalysator-Komplexe) zu detektieren. Bei den untersuchten Alkinhydrierungen mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator wurden jedoch keine Intermediate beobachtet, was aufgrund des postulierten Mechanismus auch nicht zu erwarten ist. In allen postulierten Zwischenstufen sind die beiden übertragenen Wasserstoffatome chemisch und magnetisch äquivalent. Durch den Mangel an anderen Liganden (z.B. Phosphane) am Katalysator wird offenbar die Symmetrie des Wasserstoffs am Katalysator nicht gebrochen.

Die verbrückende Koordination des Alkins wird durch das Fehlen von Liganden, d.h. durch die halboffene Struktur der „nackten“  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]$ -Spezies ermöglicht. Mit diesem Mechanismus läßt sich auch der beobachtete Wechsel der Stereoselektivität in Abhängigkeit der Temperatur bei phenylsubstituierten aliphatischen Alkinen erklären:

Die sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen behindern die beidseitige Koordination des Katalysators an das Alkin. Durch Temperaturerhöhung wird die Reaktion beschleunigt und findet zum Teil an einem einkernigen Komplex statt, der die Bildung des (Z)-Alkens katalysiert. Ist die Temperatur so hoch, daß sich gar kein zweikerniger Rutheniumkomplex mehr ausbilden kann, wird die Reaktion cis-stereospezifisch.



### 3.2.1.4. Propargylalkohole

Ziel sorgfältiger Untersuchungen von Reaktionsmechanismen in der homogenen Katalyse ist es auch, mögliche Nebenreaktionen nachzuweisen, um diese durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen ausschließen bzw. unterdrücken zu können. Die hohe Empfindlichkeit der PHIP-NMR-Spektroskopie bietet hierfür die Möglichkeit, auch Nebenprodukte in geringen Konzentrationen zu detektieren. Eine solche Nebenreaktion trat während der Untersuchung zur Stereoselektivität der Hydrierung von Propargylalkoholen auf. Nachfolgend werden mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert.

Die katalytische Hydrierung von Propargylalkoholen führt zu Allylalkoholen. Als Nebenreaktion tritt meist eine Isomerisierung der Propargylalkohole zur  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung auf, die durch das dabei entstehende, konjugierte Doppelbindungssystem stabilisiert wird. In Abb. 3.10 sind die für diese Reaktion relevanten Verbindungen und möglichen Reaktionswege dargestellt.

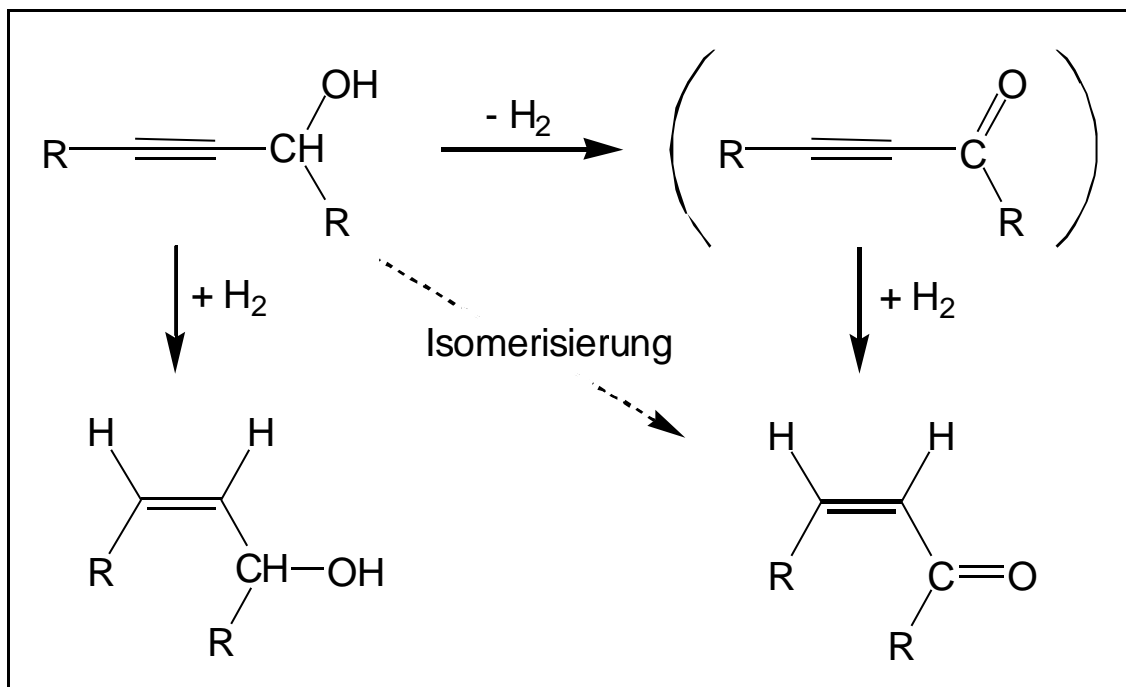


Abb. 3.10: Hydrierung und Isomerisierung von Propargylalkoholen.

In der Literatur gibt es mehrere Vorschläge zum Mechanismus der Isomerisierung von Propargylalkoholen. B. M. Trost et. al.<sup>[52]</sup> untersuchten diese Reaktion mit einem Indenyl-Ruthenium-Komplex  $[\text{Ru}(\text{Ind})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$  mit verschiedenen Propargylalkoholen als Substrate. Bei dem vorgeschlagenen Mechanismus koordiniert der Alkohol zunächst über die Hydroxylgruppe und die Dreifachbindung am Katalysator. Anschließend wird unter Deprotonierung und Wasserstofftransfer die  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindung gebildet. Dixneuf et al.<sup>[53]</sup> beobachteten einen ähnlichen Mechanismus bei der Isomerisierung von Arylpropargylalkoholen unter 1,2-Shift der Arylgruppe.

Bei der Untersuchung der Hydrierung von Propargylalkoholen wurde bisher davon ausgegangen, daß der Mechanismus der Isomerisierung sowohl bei Anwesenheit als auch bei Abwesenheit von Wasserstoff analog verläuft. PHIP-NMR-Experimente zeigen jedoch, daß es einen Reaktionsweg gibt, an dem der Wasserstoff beteiligt ist.

Bei der Hydrierung von 1-Butin-3-ol mit Parawasserstoff und dem  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ -Katalysator treten im PHIP-Spektrum neben dem direkten Produkt 1-Buten-3-ol auch Polarisations-signale des 1-Buten-3-on auf (Abb. 3.11). Das Keton entsteht nur zu Beginn der Hydrierreaktion; seine Konzentration nimmt bei weiterem Einleiten von Wasserstoff ab. Diese Tatsache spricht für eine echte Nebenreaktion, die im Verlauf der Reaktion in den Hintergrund tritt.

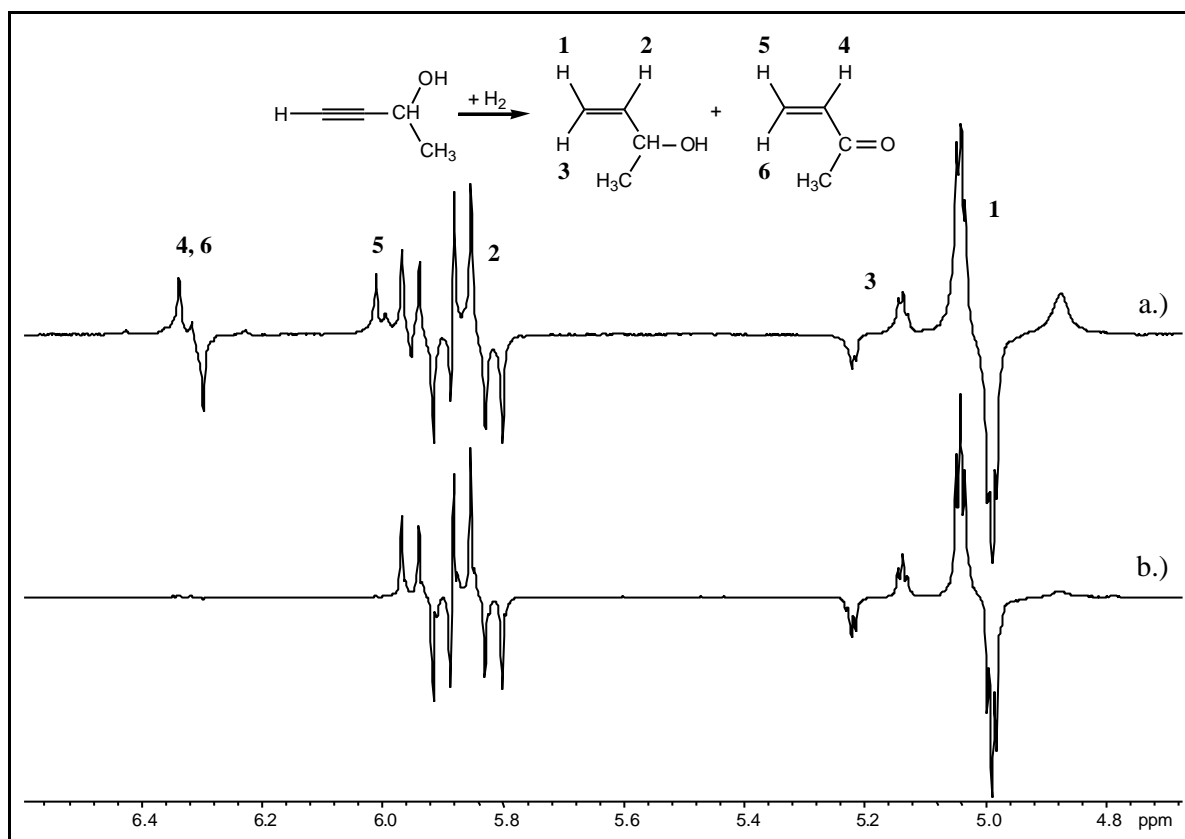


Abb. 3.11: PHIP-NMR-Spektrum der Hydrierung von 1-Butin-3-ol mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  in Methanol- $\text{d}_4$ : a.) zu Beginn der Reaktion, b.) nach mehrmaligen Einleiten (ca. 10mal je 10s) von Parawasserstoff.

Normalerweise bildet sich das Keton durch eine Isomerisierungsreaktion, aber die Polarisations-signale beweisen eine direkte Hydrierung des 1-Butin-3-on. Dieses entsteht durch Dehydrierung der Hydroxylgruppe des Eduktes. Man muß also davon ausgehen, daß es sich bei dieser Reaktion um einen Dehydrierungs-Hydrierungsmechanismus handelt.

Deuterierungsexperimente geben weitere Anhaltspunkte für diesen Mechanismus: Bei der Deuterierung von 1-Butin-3-ol bildet sich neben 1-Buten-3-ol- $\text{d}_2$  und 2-Butanol- $\text{d}_4$  auch 2-Butanon- $\text{d}_4$ . Abb. 3.12 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Deuterierungsprodukte.

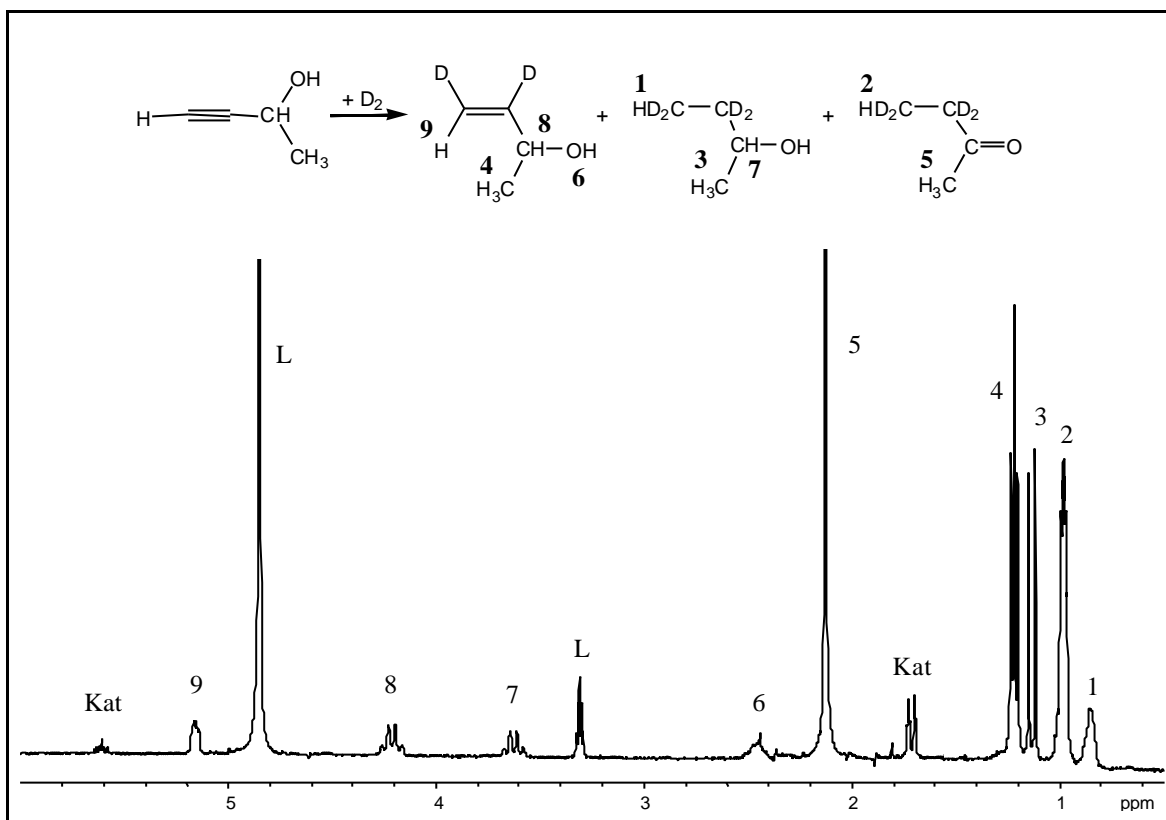


Abb. 3.12: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Deuterierung von 1-Butin-3-ol mit [Rh(dppb)(COD)]BF<sub>4</sub> in Methanol-d<sub>4</sub> (L).

Aus diesem Experiment lassen sich folgende Aussagen ableiten:

Die deuterierten Alkohole entstehen durch partielle bzw. vollständige Deuterierung des eingesetzten Propargylalkohols. Das Keton resultiert aus der vollständigen Deuterierung des 1-Butin-3-on, das sich durch eine vorgelagerte Dehydrierung der Hydroxylgruppe gebildet hat. Der Einbau von vier Deuteriumatomen in das Keton beweist diesen Mechanismus. Eine Isomerisierung des Propargylalkohols zum Vinylketon und die anschließende Deuterierung der Doppelbindung würde zu einem Einbau von nur zwei Deuteriumatomen führen (2-Butanon-d<sub>2</sub>). Folglich müßte im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Signal der Methylengruppe vorhanden sein.

Das deuterierte Vinylketon tritt im Spektrum im Gegensatz zur Hydrierung nicht auf, da aus apparativen Gründen die eingeleitete Deuteriumkonzentration wesentlich größer ist als

die des Wasserstoffs bei PASADENA-Experimenten. Deshalb läuft die Deuterierung vollständig ab und kann nicht auf der Stufe des Vinylketons angehalten werden.

Die Hydrierung eines internen Propargylalkohols gelingt auch mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{Tfl}$ -Katalysator, der gegenüber dem terminalen 1-Butin-3-ol keine Hydrieraktivität zeigt. Der Vergleich der PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von 4-Heptin-3-ol unter Anwendung von  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$  bzw.  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{Tfl}$  macht deutlich, daß auch bei dieser Reaktion jeweils stereoselektiv das (Z)- bzw. (E)-Produkt gebildet wird (Abb. 3.13).

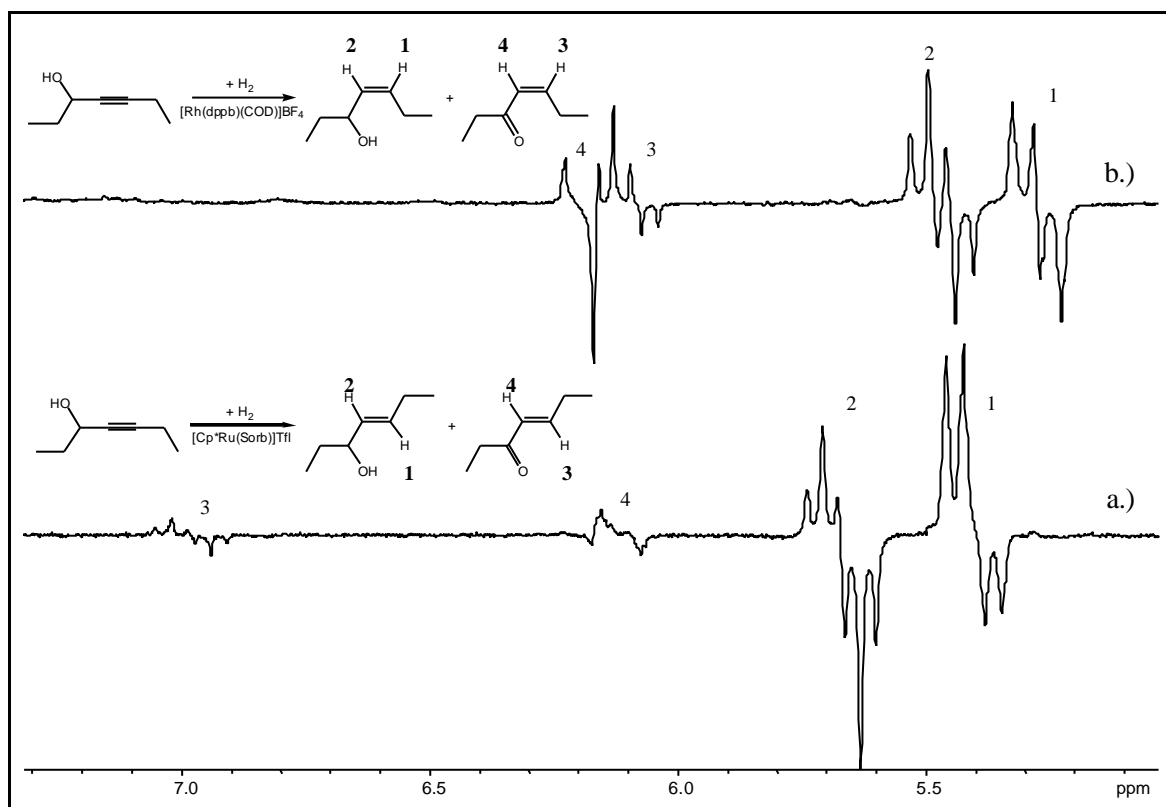


Abb. 3.13: PHIP-NMR-Spektrum der Hydrierung von 4-Heptin-3-ol in Methanol- $d_4$  a.) mit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{Tfl}$ , b.) mit  $[\text{Rh}(\text{dppb})(\text{COD})]\text{BF}_4$ .

Das Keton tritt bei der Reaktion mit dem Rutheniumkomplex zwar in geringerer Konzentration auf, aber ausschließlich in der (E)-Form. Diese Stereoselektivität ist ein

weiterer Hinweis für eine vorgelagerte Dehydrierung der Hydroxylgruppe und die anschließende Hydrierung der Dreifachbindung.

C. Ulrich<sup>[54]</sup> hat einen Mechanismus für die Dehydrierung von Allylalkoholen vorgeschlagen. Er basiert auf dem von J. A. Osborn und R. R. Schrock<sup>[55]</sup> postulierten Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von Ketonen mit Rh(I)-Bisphosphin-Katalysatoren.

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität kann ein Hydrierkatalysator auch die Dehydrierung von Alkoholen katalysieren. Da die C-C-Doppelbindung der Allylalkohole nicht an dieser Reaktion beteiligt ist, läßt sich der Mechanismus auf die Dehydrierung von Propargylalkoholen übertragen. Dieser ist in Abb. 3.14 schematisch dargestellt.

Die Reaktion wird durch geringe Mengen Wasser oder Alkohol katalysiert, welcher in diesem Fall auch das Edukt selbst sein kann. Es wird beobachtet, daß die Reaktivität bei der Hydrierung der Propargylalkohole in protischen Lösungsmitteln wie Methanol zunimmt; es ist aber kein entscheidender Einfluß auf das Produktverhältnis erkennbar. Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit den Beobachtungen bei der Hydrierung von Allylalkoholen, da hier nach Zugabe von D<sub>2</sub>O die Carbonylverbindung zum Hauptprodukt wird.

Die Hydrieraktivität ist bei den Alkinen wesentlich größer als bei den Alkenen, so daß sich die Effekte des protischen Lösungsmittels und der Reaktivität möglicherweise gerade kompensieren und somit kein Einfluß auf die Produktzusammensetzung sichtbar wird.

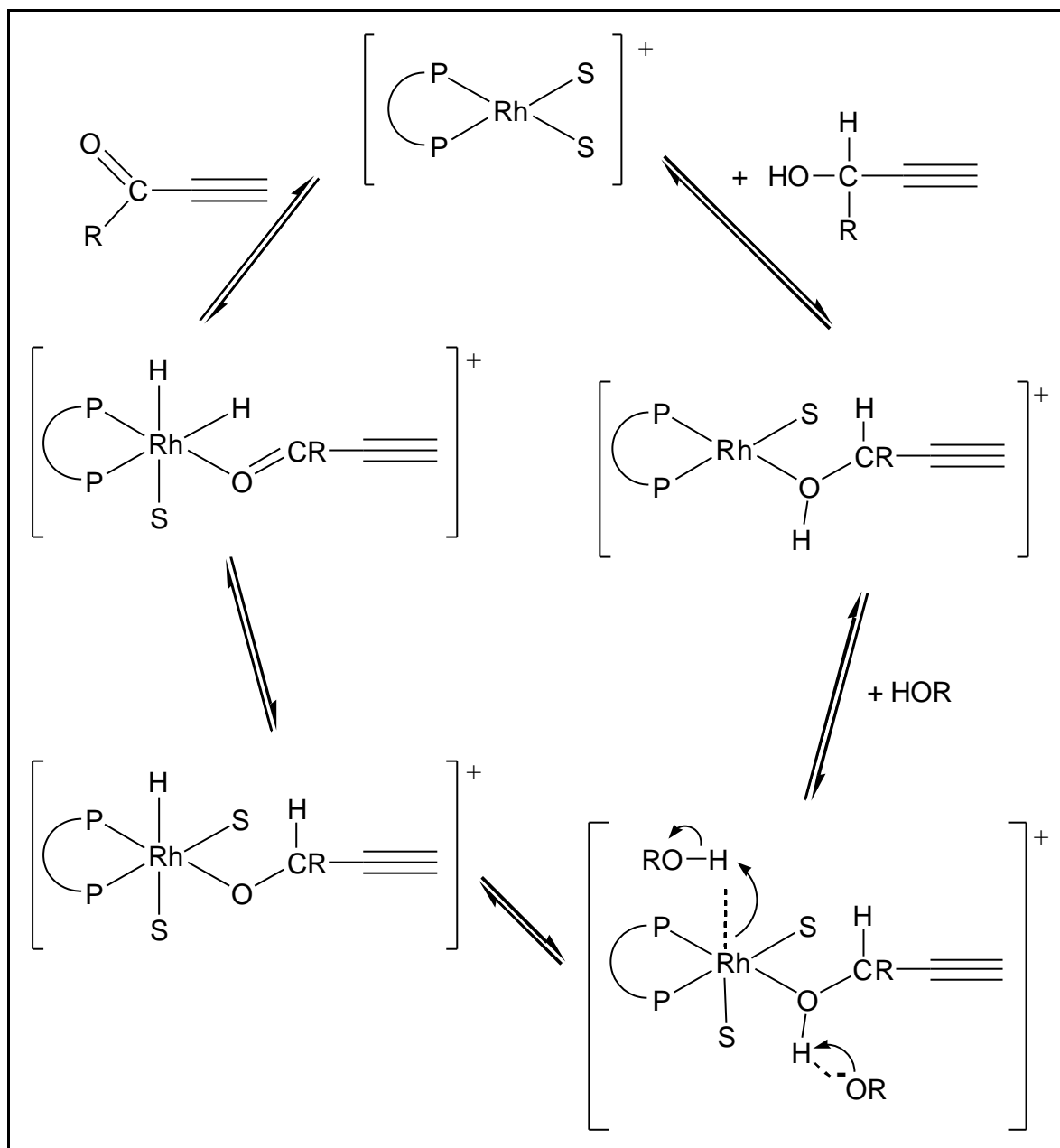


Abb. 3.14: Mechanismus der Dehydrierung von Propargylalkoholen mit kationischen  $Rh(I)$ -Bisphosphin-Katalysatoren (nach<sup>[54]</sup>).

### 3.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Hydrierung von Alkinen mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator untersucht. Es wurde gezeigt, daß dieser Katalysator der erste einkernige Komplex ist, der die Hydrierung von Alkinen unter trans-Stereoselektivität katalysiert. Dieses beweist, daß diese Reaktion mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator über einen anderen Mechanismus verläuft als bei einem einkernigen Komplex erwartet.

PHIP-NMR-Experimente weisen eine stereoselektive Bildung der (E)-Alkene bei der Hydrierung von internen aliphatischen und cyclischen Alkinen nach. Diese Stereoselektivität kann mit den bekannten Reaktionsmechanismen der Hydrierung von Dreifachbindungen mit einkernigen Übergangsmetallkomplexen nicht erklärt werden. Bei diesen Reaktionen bildet sich immer ein (Z)-Vinylkomplex als Zwischenstufe, durch den eine cis-Stereoselektivität vorgegeben ist.

Das Auftreten von PHIP-Signalen beweist einen paarweisen Hydriermechanismus. Es wurde ein Mechanismus postuliert, der über einen zweikernigen Rutheniumkomplex verläuft, so daß das verbrückt gebundene Alkin beidseitig vom Wasserstoff angegriffen werden kann.

Bei phenylsubstituierten, aliphatischen Alkinen konnte unter Temperaturerhöhung ein Wechsel der Stereoselektivität der Hydrierung beobachtet werden, was auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus schließen läßt. Die sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen behindern die Ausbildung eines zweikernigen Komplexes bei höheren Temperaturen, und es bildet sich das (Z)-Alken über einen einkernigen Komplex.

Alkine mit terminalen Dreifachbindungen zeigen keinerlei Hydrieraktivität, da sich ein stabiler Katalysator-Substrat-Komplex bildet. Wie in der Literatur beschrieben, könnte es sich hierbei um einen Rutheniumvinylidenkomplex handeln.

Die Hydrierung von internen Propargylalkoholen erfolgt mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator ebenfalls unter stereoselektiver Bildung der (Z)-Alkene. Zusätzlich tritt eine Dehydrierungs-Hydrierungsreaktion zur  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung auf, die mit der PHIP-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.



## 4. Vergleich der Hydriermechanismen kationischer Rh(I)-Katalysatoren

In diesem Kapitel wird die Untersuchung des Hydrierverhaltens zweier kationischer Rhodium(I)-Katalysatoren mit der PHIP-NMR-Spektroskopie dargestellt. Die eingesetzten Komplexe wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. A. Herrmann an der TU München synthetisiert und für diese Experimente zur Verfügung gestellt.

Die beiden Katalysatoren tragen chirale, phosphorsubstituierte Binaphthol-Liganden, die sich lediglich durch die Substituenten (Phenyl- und Pyrrolgruppen) am Phosphor unterscheiden (Abb. 4.1).

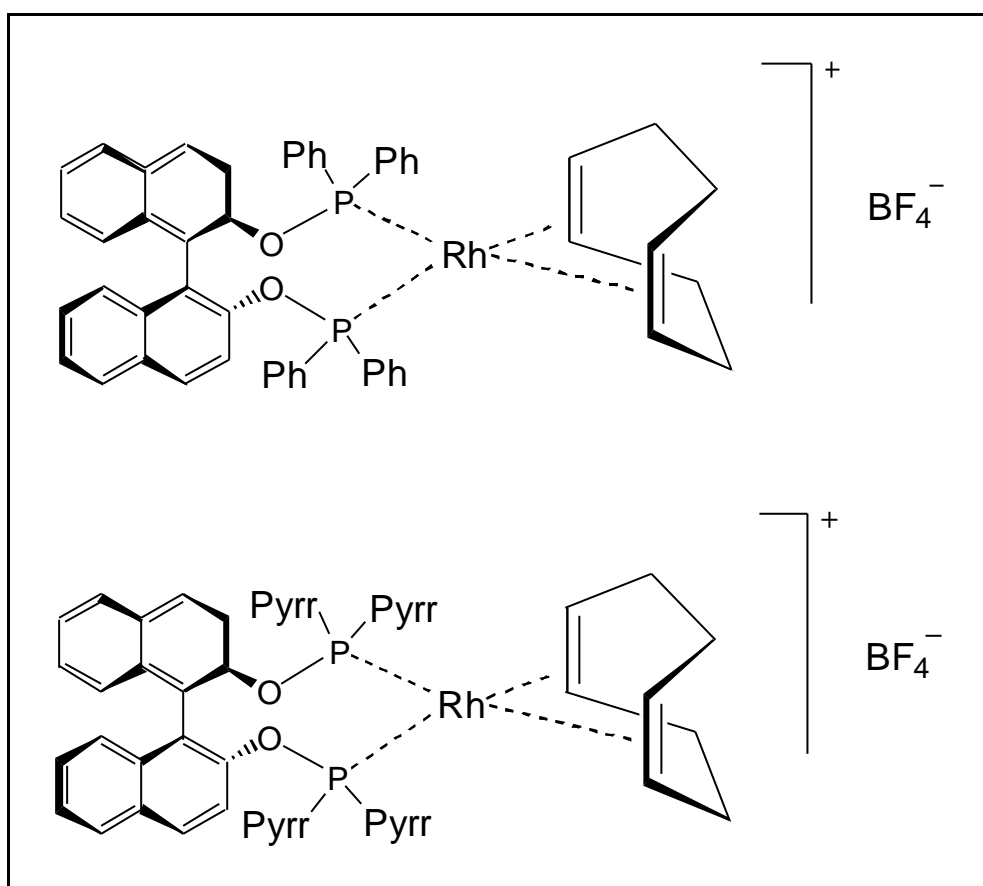


Abb. 4.1: Strukturen der untersuchten Binaphthol-Phosphin-Rh-Katalysatoren.

Ursprünglich wurden die beiden Liganden in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt. Bei der asymmetrischen Hydroformylierung von Styren werden damit unterschiedliche Enantioselektivitäten erreicht. In dieser Reaktion zeigt nur der pyrrolsubstituierte Katalysator eine merkliche optische Induktion\*.

Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten macht die Katalysatoren auch attraktiv für den Einsatz in homogenen Hydrierungen. Es stellt sich aber die Frage, ob die beiden Katalysatoren auch bei diesen Reaktionen eine unterschiedliche Aktivität oder Reaktivität aufweisen. Für diese Art von Katalysatoruntersuchungen bietet sich die PHIP-NMR-Spektroskopie an, da mit dieser Methode direkt entscheidende Unterschiede in den entsprechenden Reaktionsmechanismen detektiert werden können.

#### **4.1. Der phenylsubstituierte Rh(I)-Katalysator**

PHIP-NMR-Experimente von Hydrierungen mit diesem Katalysator zeigen eine starke Hydrieraktivität gegenüber Alkenen und Alkinen. Das Auftreten von Polarisationsignalen beweist, daß die Hydrierungen über eine paarweise Wasserstoffübertragung verlaufen.

Zur genaueren Untersuchung des Mechanismus dienten Styrenderivate als Modellsubstanzen. Dabei konnten Katalysatorintermediate detektiert werden, die eine Produktanbindung aufweisen, wie sie in unserem Arbeitskreis erstmals PHIP-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden<sup>[56, 57]</sup>. In diesen Zwischenstufen des Katalysezyklus koordiniert das gebildete Ethylbenzen über die  $\pi$ -Elektronen des Phenylringes noch am Katalysator, bevor sich das freie Ethylbenzen bildet. Diese Koordination des Produktes am Katalysator führt im NMR-Spektrum zu einer Hochfeldverschiebung der Signale relativ zum freien Ethylbenzen. Im PHIP-NMR-Spektrum treten folglich neben den Polarisationsignalen des freien Produktes auch Signale des produktangebundenen Komplexes auf.

Setzt man in diesen Reaktionen einen chiralen Katalysator ein, wie hier der Fall, so können in Abhängigkeit des Substrates unterschiedliche Anbindungskomplexe detektiert werden.

---

\* Unveröffentlichte Ergebnisse von F. A. Rampf, TU München

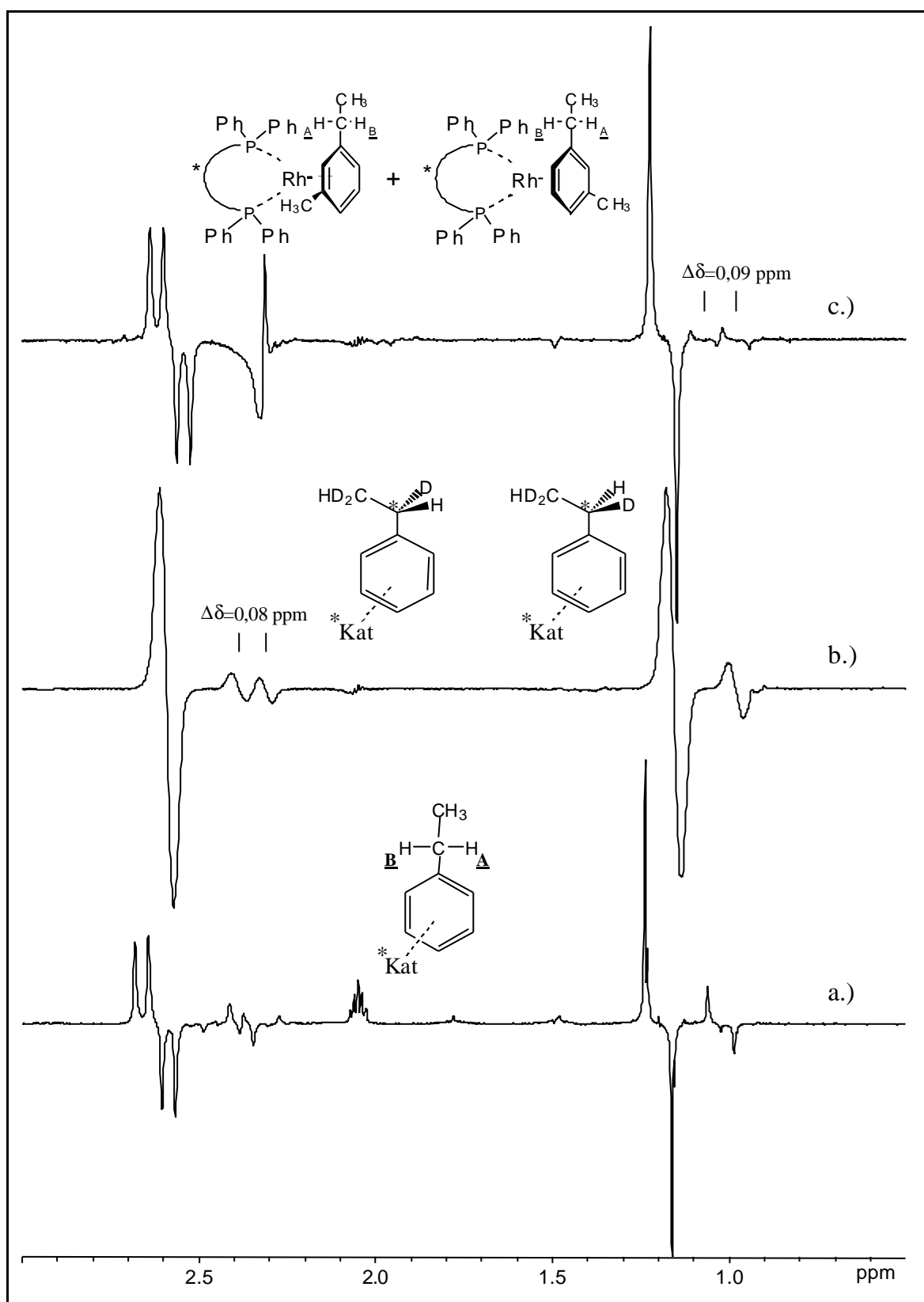


Abb. 4.2: PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung unter Anwendung des phenylsubstituierten Rh-Katalysators: a.) Styren, b.) Styren- $d_8$ , c.)  $m$ -Methylstyren.

In Abb. 4.2 sind die PHIP-NMR-Spektren der Hydrierung von Styren, Styren- $d_8$  und m-Methylstyren dargestellt. Die Polarisierungssignale des freien Produktes sind bei allen drei Spektren ähnlich und nur verschieden durch die kleinere Kopplungskonstante zum Deuterium im Styren- $d_8$ . Es tritt ein Antiphasentriplett bei ca. 1,2 ppm der Methylprotonen und ein Antiphasenquartett bei ca. 2,6 ppm der Methylenprotonen auf. Die komplizierten Signale der produktangebundenen Intermediate liegen jeweils hochfeldverschoben zu den Produktsignalen.

Durch Anlagerung des Ethylbenzens an den chiralen Katalysator werden die Methylenprotonen diastereotop, d.h. die chemische und magnetische Äquivalenz der beiden Protonen wird aufgehoben. Das  $A_2X_3$ -Spinsystem des freien Ethylbenzens wird zu einem  $ABX_3$ -Spinsystem, wobei die Antiphasenquartetts der Methylenprotonen eine geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen. Diese Diastereotopie der Methylenprotonen zeigt sich deutlich in den Polarisierungssignalen bei ca. 2,35 ppm (Abb. 4.2a.). Die Ursachen des genauen Polarisierungsmusters dieser Signale sind von C. Ulrich näher beschrieben worden<sup>[54]</sup>.

Bei der Hydrierung von Styren- $d_8$  entstehen zwei Enantiomere, so daß sich mit einem chiralen Katalysator zwei diastereomere Anbindungskomplexe bilden können. Die beiden Protonen am chiralen Kohlenstoffatom der beiden Komplexe haben eine unterschiedliche chemische Verschiebung ( $\Delta\delta=0,08$  ppm), weshalb zwei Signale der angebundenen Methylenprotonen detektiert werden (Abb. 4.2b.).

Bei der Hydrierung von m-Methylstyren entstehen ebenfalls zwei diastereomere Anbindungskomplexe (Abb. 4.2c.). Dieses wird dadurch ermöglicht, daß das entstehende m-Ethylmethylbenzen mit beiden Seiten des Phenylringes an den Katalysator koordinieren kann. Die Signale der Methylprotonen der beiden Komplexe sind im PHIP-NMR-Spektrum deutlich voneinander zu unterscheiden ( $\Delta\delta=0,09$  ppm). Durch die Diastereotopie der Methylenprotonen werden deren Signale noch einmal aufgespalten, weshalb sie sich in diesem Spektrum nicht mehr aus dem Rauschen hervorheben. Das Signal bei 2,3 ppm mit der ungewöhnlichen Phase resultiert durch unvollständige Unterdrückung thermischer Signale bei der Akkumulation mehrerer PHIP-Spektren (siehe Kapitel 5.1).

## 4.2. Der pyrrolsubstituierte Rh(I)-Katalysator

Bei der Hydrierung verschiedener ungesättigter Verbindungen mit dem pyrrolsubstituierten Katalysator konnten keine Polarisierungssignale detektiert werden. Diese Tatsache kann zwei Ursachen haben:

Entweder zeigt der Katalysator keinerlei Hydrieraktivität, oder die Hydrierung verläuft über einen Mechanismus, bei dem die übertragenen Wasserstoffatome nicht aus dem selben Parawasserstoffmolekül stammen und während der Übertragung ihre Paarkorrelation verlieren.

Thermische Spektren, aufgenommen nach mehrfachem Einleiten des Wasserstoffs in die Reaktionslösung, zeigen jedoch, daß es auch mit diesem Katalysator zu einer Produktbildung kommt. In Abb. 4.3 ist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach Hydrierung von Styren bei 313 K dargestellt.

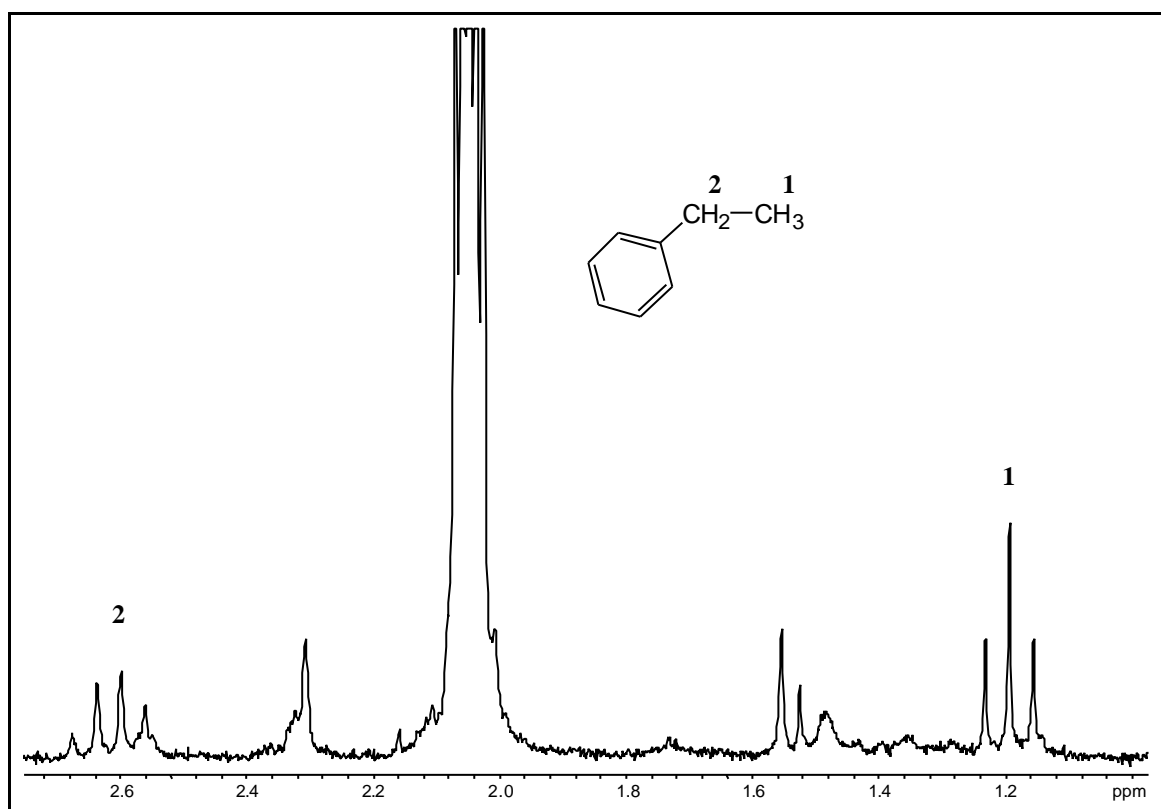


Abb. 4.3:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nach der Hydrierung von Styren mit dem pyrrolsubstituierten Katalysator bei ca. 313 K.

Die Produktsignale des Ethylbenzens sind nicht sehr intensitätsstark, was für eine geringe Produktbildung spricht; auf eine vollständige Hydrierung wurde aufgrund der fehlenden Polarisationsignale verzichtet.

Dieses Experiment beweist, daß eine Hydrierung von ungesättigten Verbindungen mit diesem Katalysator möglich ist. Er weist jedoch eine geringere Hydrieraktivität als der phenylsubstituierte Katalysator auf, da die Reaktion erst bei erhöhter Temperatur einsetzt. Das Fehlen von Polarisationsignalen deutet auf einen anderen Reaktionsmechanismus hin. Da sich die beiden Katalysatoren lediglich durch die Substituenten am Phosphor unterscheiden, müssen die Pyrrolsubstituenten den ablaufenden Mechanismus entscheidend beeinflussen.

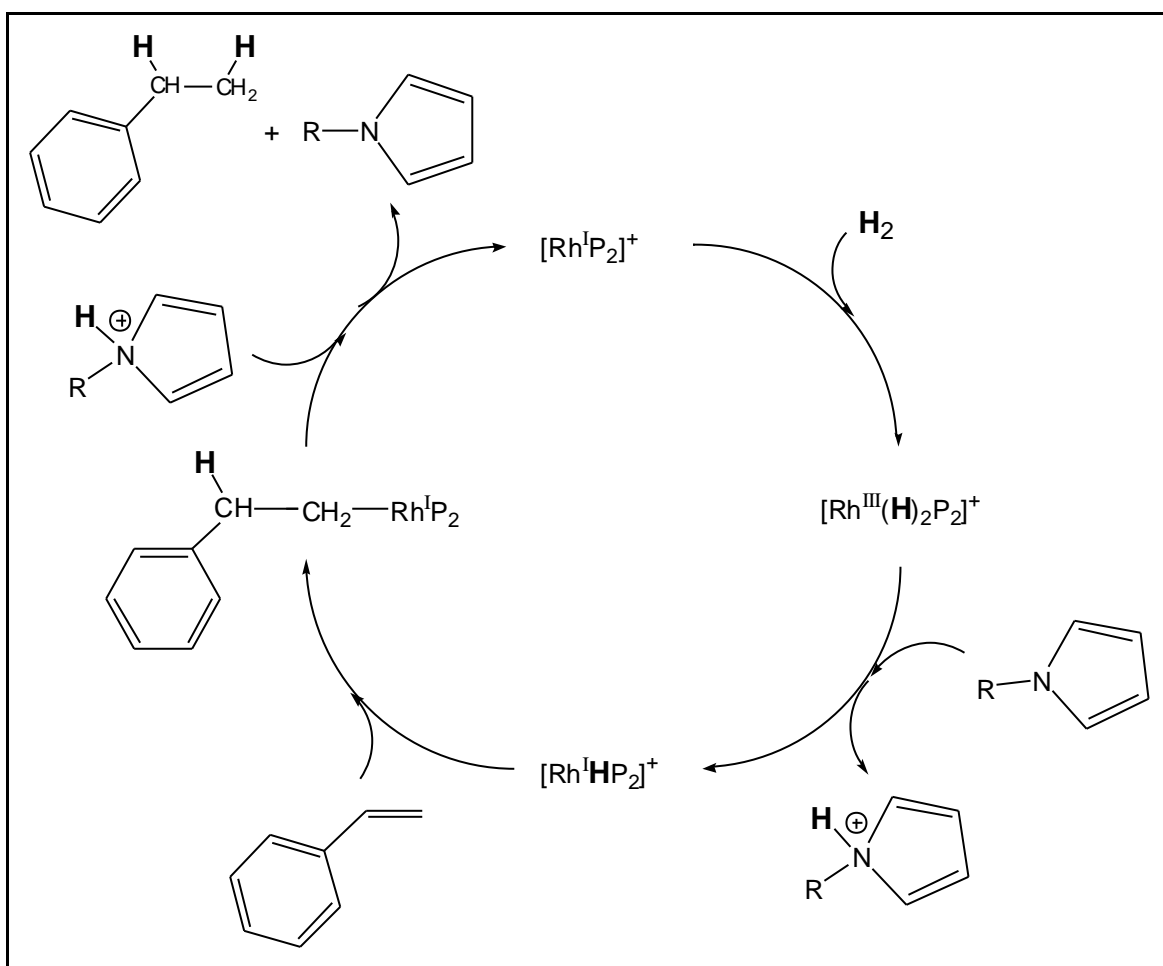


Abb. 4.4: Postulierter Mechanismus der Hydrierung von Styren unter Verwendung des pyrrolsubstituierten Rh(I)-Katalysators (übertragene H-Atome sind fett dargestellt).

Für die Hydrierung von Carbonylverbindungen mit Rh(I)-diphosphin-Komplexen ist ein basenkatalysierter Mechanismus postuliert worden, der über ein Rh(I)-monohydrid-Intermediat verläuft<sup>[58, 59]</sup>. Da hierbei der Wasserstoff vermutlich nicht paarweise übertragen wird, kann man bei einem solchen Mechanismus keine Polarisations-signale detektieren.

Möglicherweise läuft die Hydrierung von Styren mit dem pyrrolsubstituierten Katalysator nach einem analogen Mechanismus ab. Die Pyrrol-liganden fungieren dabei als interne Base, wie in Abb. 4.4 schematisch dargestellt. Es wird deutlich, daß die übertragenen Wasserstoffatome zwar aus dem Parawasserstoff stammen können, aber nicht unbedingt aus einem Molekül. Durch die Bildung des Monohydridkomplexes verlieren sie ihre Paarkorrelation, und im PHIP-NMR-Spektrum sind dann keine Polarisations-signale detektierbar.

### 4.3. Zusammenfassung

Die PHIP-NMR-Untersuchung von Hydrierungen mit zwei verschiedenen Rh(I)-binaphthol-Katalysatoren konnte zeigen, daß sich die beiden Systeme stark in ihrem Hydrierverhalten unterscheiden. Diese Katalysatoren tragen lediglich unterschiedliche Substituenten am Phosphor, die offensichtlich einen entscheidenden Einfluß auf den ablaufenden Hydriermechanismus haben.

Der phenylsubstituierte Katalysator weist eine hohe Hydrieraktivität auf. Bei der Hydrierung von Styren mit Parawasserstoff sind Polarisations-signale detektierbar, die einen paarweisen Hydriermechanismus beweisen. Außerdem treten Signale von produktangebundenen Komplexen auf.

Der pyrrolsubstituierte Katalysator hingegen zeigt eine geringere Aktivität in Hydrierreaktionen; die Reaktionen laufen erst bei erhöhten Temperaturen ab. Es konnten keine Polarisations-signale detektiert werden, obwohl Hydrierprodukt gebildet wird. Offenbar verläuft die Übertragung der Wasserstoffatome nicht paarweise, so daß der Parawasserstoff seine Paarkorrelation verliert. Es wurde ein basenkatalysierter Mechanismus postuliert, bei dem sich intermediär ein Monohydrid-Komplex bildet. Die Pyrrol-liganden fungieren bei dieser Reaktion als interne Base.

Die Experimente machen deutlich, daß geringe Modifikationen am Katalysator große Auswirkungen auf den ablaufenden Reaktionsmechanismus haben können. Die PHIP-NMR-Spektroskopie ist eine geeignete Methode zur Aufklärung dieser Unterschiede.



## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Spektrenaufnahme

Die NMR-Spektren wurden mit einem BRUKER AC 200 NMR-Spektrometer durchgeführt. Der Magnet hat eine Feldstärke von 4,7 T, was zu einer Resonanzfrequenz von 200 MHz für Protonen führt.

Die PASADENA-Messungen werden mit einer in unserem Arbeitskreis entwickelten spektrometergesteuerten Einleitungsanlage für Parawasserstoff durchgeführt. Dieser wird dabei über eine Glaskapillare in das im Probenkopf stehende NMR-Röhrchen eingeleitet. Vor der Spektrenaufnahme wird die Kapillare über einen Motor aus der Lösung entfernt, um die Homogenität des Magnetfeldes zu gewährleisten. Diese Anlage wird direkt von der NMR-Konsole gesteuert.

Zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses der PASADENA-Spektren werden mehrere Spektren mit unterschiedlichen Detektionspulsen akkumuliert. Durch abwechselnde Detektion mit einem  $-\pi/4$  und  $3\pi/4$ -Pulses werden die thermischen Signale unterdrückt und die Polarisations-signale addiert. Bei unvollständiger Unterdrückung erscheinen die thermischen Signale mit ungewöhnlicher Phase in Emission.

### 5.2. Anreicherung von Parawasserstoff

Der Wasserstoff wird aus einer Druckgasflasche mit reduziertem Druck durch ein mit Aktivkohle gefülltes Messing-U-Rohr unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff (77 K) geleitet. Nach ca. einer halben Stunde Anreicherungszeit kann ein konstanter Strom an Wasserstoff (0,3 ml/s) entnommen werden, der ein Ortho-/Para-Verhältnis von ungefähr 50:50 aufweist. Der Anreicherungsgrad kann über eine Wärmeleitfähigkeitszelle bestimmt werden, da die beiden Kernspinisomere Ortho- und Parawasserstoff eine unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit aufweisen.

### **5.3. Probenvorbereitung**

Für die PASADENA-Messungen werden 5mm-Standard-NMR-Röhrchen der Firma. Wilmad verwendet. Vor und nach der Zugabe von Katalysator, Lösungsmittel und Substrat wird mit Argon gespült, um Sauerstoff zu vertreiben. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Experimente in Methanol-d<sub>4</sub> als Lösungsmittel durchgeführt.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden homogen katalysierte Hydrierreaktionen mit der PHIP-NMR-Spektroskopie untersucht. Die Hydrierung mit Parawasserstoff führt zu verstärkten Emissions- und Absorptionssignalen im NMR-Spektrum des Produktes durch selektive Besetzung der Energieniveaus mit Singulettanteil. Diese Polarisations-signale ermöglichen Aussagen über die Regio- bzw. Stereoselektivität und den Mechanismus von Hydrierreaktionen.

PHIP-NMR-Experimente der Hydrierung von internen aliphatischen (unfunktionalisierte und mit verschiedenen Substituenten, wie z.B. Hydroxyl-, Carbonyl-, Phenyl- und Methoxygruppen) und cyclischen Alkinen mit einem  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysator weisen eine stereoselektive Bildung der (E)-Alkene über einen paarweisen Hydriermechanismus nach (Kapitel 3). Damit ist dieser Katalysator der erste einkernige Komplex, mit dem die direkte Hydrierung von Alkinen unter trans-Stereoselektivität gelingt. Mit den anderen, bekannten homogenen, einkernigen Hydrierkatalysatoren bilden sich stereoselektiv (Z)-Alkene, da die geometrische Anordnung des Produktes über einen sich intermediär bildenden (Z)-Vinylkomplex vorgegeben ist. Erst in einer Folgereaktion findet dort eine (E)/(Z)-Isomerisierung statt. Die direkte trans-Stereoselektivität kann nur über die Ausbildung eines zweikernigen Komplexes gelingen. Daher wurde ein entsprechender Mechanismus, der über einen alkinverbrückten zweikernigen Rutheniumkomplex verläuft, postuliert. Dieser stereochemische Verlauf ändert sich unter Temperaturerhöhung bei der Hydrierung phenylsubstituierter aliphatischer Alkine. Die sterisch anspruchsvollen Phenylgruppen behindern die Ausbildung eines zweikernigen Komplexes bei erhöhten Temperaturen, und es kommt zur Bildung des (Z)-Alkens über eine einkernige Zwischenstufe. Terminale Alkine zeigen in Gegenwart des  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysators keine Hydrieraktivität, was mit der Bildung eines stabilen Rutheniumvinylidenkomplexes erklärbar ist.

Die trans-Selektivität tritt auch bei der Hydrierung von Propargylalkoholen auf. Mit der PHIP-NMR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, daß bei dieser Reaktion neben der bekannten Isomerisierung zur  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung ein alternativer

Reaktionspfad zur Bildung dieses Nebenproduktes führt. Dieser Weg verläuft über einen Dehydrierungs-Hydrierungs-Mechanismus.

Alkine stehen in Lösung in Gegenwart eines Katalysators im Gleichgewicht mit den entsprechenden Allenen. Diese Alkin-Allen-Isomerisierung wurde mit der PHIP-Methode bei 2-Pentin und 2-Butin indirekt durch Hydrierung des intermediären Allens nachgewiesen (Kapitel 2.4). Die Hydrierung mit Parawasserstoff in Verbindung mit der NMR-Spektroskopie ermöglicht es hierbei, verschiedene Reaktionswege zu unterscheiden, die zu den gleichen Endprodukten führen.

Eine weitere, herausragende Eigenschaft des  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysators ist die regioselektive Hydrierung von unsymmetrisch substituierten Allenen (Kapitel 2). PHIP-NMR-Experimente zeigen, daß bei dieser Reaktion selektiv die sterisch höher beanspruchte Doppelbindung angegriffen wird. Diese Regioselektivität wird durch Substituenten mit +I-Effekt an der Allendoppelbindung begünstigt, wobei sterische Effekte in den Hintergrund treten.

In Kapitel 4 wurden die Hydriermechanismen zweier verschiedener Rh(I)-binaphthol-Katalysatoren am Beispiel der Hydrierung von Styrenderivaten untersucht. Mit der PHIP-Methode konnte gezeigt werden, daß die verschiedenen Substituenten an den Phosphorliganden der Katalysatoren einen entscheidenden Einfluß auf den ablaufenden Mechanismus der Reaktion haben. Während mit dem phenylsubstituierten Katalysator ein paarweiser Hydriermechanismus abläuft, bewirken Pyrrolgruppen am Katalysator einen Monohydridmechanismus. Dabei fungieren die Pyrrolliganden als interne Base.

Um die herausragenden stereochemischen Eigenschaften des  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysators und deren Ursachen weiter zu untersuchen sind künftig weitere Experimente geplant. Im Rahmen der Diplomarbeit von A. Limbacher werden zur Zeit  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$ -Katalysatoren mit anderen Dienliganden synthetisiert, um den Einfluß des Sorbinsäure-Liganden des in dieser Arbeit eingesetzten Ruthenium-Katalysators auf den stereochemischen Verlauf der Hydrierreaktionen von Allenen und Alkinen zu bestimmen.

Auch die Variation des Metalls in diesen Komplexen könnte weitere wichtige Informationen liefern.

Die Hydrierung der cyclischen Alkine sollte auf möglichst kleine Ringsysteme ausgeweitet werden, da hier die (Z)-Cycloalkene thermodynamisch stabiler sind und sich eventuell dadurch die trans-Stereoselektivität des  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Sorb})]\text{TfI}$ -Katalysators umkehren läßt.

Es ist aussichtsreich, die regioselektive Allenhydrierung durch gezielte Modifikation der Substituenten am Allen weiterzuführen. An dieser regioselektiven Hydrierung ist die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Krause an der Universität Dortmund sehr interessiert und steht deshalb für die Synthese der entsprechenden Allene gern zur Verfügung.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] O. Roelen, *Angew. Chem. A*, **1948**, 60, 62
- [2] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1711-1732
- [3] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2397-2406
- [4] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 3089-3091
- [5] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, 16, 106-112
- [6] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 91. -100. Auflage, **1985**, 271
- [7] K. Woelk, J. Bargon, *Z. Phys. Chem*, **1993**, 180, 65-93
- [8] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 57, 2645-2648
- [9] C. R. Bowers, D. P. Weitekamp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 5541-5542
- [10] T. C. Eischenschmid, R. U. Kirss, P. P. Deutsch, S. I. Hommeltoft, R. Eisenberg, J. Bargon, R.G. Lawler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 8089-8091
- [11] H. Bryndza, *PhD-Thesis*, UC Berkeley, Departement of Chemistry, **1981**
- [12] J. Natterer, J. Bargon, *Progr. NMR Spectr.*, **1997**, 31, 293-315
- [13] A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, 1155-1156
- [14] A. Harthun, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 2666-2669
- [15] J. Barkemeyer, M. Haake, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2927-2928
- [16] S. Klages, A. B. Permin, V. S. Petrosyan, J. Bargon, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 545-546, 201-205
- [17] K. Woelk, J. Bargon, *Z. Phys. Chem.*, **1993**, 182, 155-165
- [18] T. Naota, H. Takaya, S. Murahashi, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 2599-2660
- [19] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 97-102

- [20] Y. Shvo, I. Goldberg, D. Czerkie, D. Reshef, Z. Stein, *Organometallics*, **1997**, 16, 133-138
- [21] T. Ohta, H. Ikegami, T. Miyake, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 502, 169-176
- [22] E. Meléndez, R. Ilarraza, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 522, 1-7
- [23] U. Koelle, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1313-1334
- [24] B. Chaudret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, 132, 268-279
- [25] S. A. Steines, *Dissertation*, RWTH Aachen, **1999**
- [26] S. Steines, U. Englert, B. Drießen-Hölscher, *Chem. Commun.*, **2000**, 217-218
- [27] H. G. Niessen, D. Schleyer, S. Wiemann, J. Bargon, S. Steines, B. Drießen-Hölscher, *Magn. Reson. Chem.*, **2000**, 38, im Druck
- [28] J. M. Brown, P. A. Chaloner, A. G. Kent, B. A. Murrer, P. N. Nicholson, D. Parker, P. J. Sidebottom, *J. Organomet. Chem.*, **1981**, 216, 263-276
- [29] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2134-2143
- [30] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2143-2147
- [31] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 4450-4455
- [32] S. Patai, *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley, **1980**
- [33] H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenenes in organic synthesis*, Wiley, **1984**
- [34] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der organischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1981**
- [35] E. F. Meyer, R. L. Burwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2881-2885
- [36] M. M. Bhagwat, D. Devaprabhakara, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 15, 1391-1392
- [37] J. M. Brown, *Angew. Chem.*, **1987**, 99, 169-182
- [38] A. Harthun, J. Bargon, R. Selke, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 7755-7758

- [39] A. Harthun, J. Barkemeyer, R. Selke, J. Bargon, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 7423-7426
- [40] A. Harthun, *Dissertation*, Universität Bonn, **1996**
- [41] T. O. Reiss, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **1999**
- [42] S. A. Smith, T. O. Levante, B. H. Meier, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.*, **1994**, A 106, 75-105
- [43] M. W. van Laren, C. J. Elsevier, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, 3926-3929
- [44] M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 1147
- [45] K. Tani, A. Iseki, T. Yamagata, *Chem. Commun.*, **1999**, 1821-1822
- [46] R. R. Burch, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4257-4258
- [47] R. R. Burch, A. J. Shusterman, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 3546-3556
- [48] I. de los Rios, M. J. Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6529-6538
- [49] A. Dobson, D. S. Moore, S. D. Robinson, M. B. Hursthouse, L. New, *Polyhedron*, **1985**, 4, 1119-1130
- [50] J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 1461-1506
- [51] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 1758-1760
- [52] B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9586-9587
- [53] D. Pilette, S. Moreau, H. Le Bozec, P. H. Dixneuf, J. F. Corrigan, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 409-410
- [54] C. Ulrich, *Dissertation*, Universität Bonn, **1999**
- [55] R. R. Schrock, J. A. Osborn, *Chem. Commun.*, **1970**, 567-568
- [56] R. Giernoth, P. Hübler, J. Bargon, *Angew. Chem.*, **1998**, 110, 2649-2651



- [57] P. Hübler, R. Giernoth, G. Kümmerle, J. Bargon, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5311-5318
- [58] B. Bosnich, *Asymmetric Catalysis*, Dordrecht, **1986**
- [59] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, **1994**

# Danksagung

---

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank an dieser Stelle gilt:

- Herrn Prof. Dr. J. Bargon für die Ermöglichung und Betreuung meiner Arbeit und seine wohlwollende Anleitung zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten.
- Herrn Prof. Dr. F. Vögtle für die freundliche Übernahme des Korreferates.
- den festangestellten Mitarbeitern Frau A. Stuart, R. Fligg, B. Missura und W. Wendler für ihre ständige Hilfsbereitschaft.
- Herrn Prof. Dr. A. Fürstner, Herrn Prof. Dr. N. Krause, Frau Priv.-Doz. Dr. B. Drießen-Hölscher, Herrn Dr. S. Steines und Herrn Dr. F. Rampf für die Bereitstellung von Katalysatoren und Substraten sowie für die guten Forschungs Kooperationen.
- allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die wirklich angenehme Arbeitsatmosphäre und die sehr gute Zusammenarbeit.
- H. Heinrich, F.-J. Hünerbein und H. Niessen für das Korrekturlesen dieser Arbeit und die wertvollen Hinweise und Verbesserungsvorschläge.
- Thorsten für die Spektrensimulationen und seine „Online-Hilfe“ am Ende dieser Arbeit.
- Heiko für sein stetes Interesse an dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge.
- Christina, Claudia, Hanjo und Ralf für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die schöne Zeit in „116“.
- Jojo und Gregor für die gelegentliche Ablenkung von der Wissenschaft.
- den Damen der HSG Siebengebirge-Thomasberg für die freundschaftliche Aufnahme in den Verein und viele abwechslungsreiche, gemeinsame Stunden.
- meiner Mutter, Peter und Ralph für ihre hilfreiche Unterstützung und Aufmunterung in den letzten Jahren.

# Präsentationen

---

## Publikationen

1. „Conformation of Spacers in Smectic Poly(ester imide)s“  
D. Schleyer, C. Wutz, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1998**, 36, 2033-2046
2. „*In situ* PHIP-NMR Studies During the Stereoselective Hydrogenation of Sorbic Acid with a  $[\text{Cp}^*\text{Ru}]^+$  Catalyst“  
H. G. Niessen, D. Schleyer, S. Wiemann, J. Bargon, S. Steines, B. Drießen-Hölscher, *Magn. Reson. Chem.*, **2000**, 38, im Druck

## Vorträge

1. „Trans-Selektivität bei der Hydrierung mit einem neuen  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Katalysator“  
Statustreffen des BMBF-Projektes „Selektive Homogenkatalyse in Mehrphasensystemen“, Hoechst AG, Frankfurt, 11.11.98
2. „Untersuchungen der Hydriereigenschaften zweier kationischer Rh-Katalysatoren mit der PHIP-NMR-Spektroskopie“  
Statustreffen des BMBF-Projektes „Selektive Homogenkatalyse in Mehrphasensystemen“, Hoechst AG, Frankfurt, 02.07.99

## Posterpräsentationen

1. „Katalyse-Chancen und Entwicklungen in der modernen Chemie“  
K. Woelk, R. Giernoth, K. Kunz, D. Schleyer, E. Schodl, Tag der Forschung,  
Universität Bonn, 14.05.97
2. „*In situ* NMR-Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus homogen katalytischer  
Hydrierungen mit Parawasserstoff“  
J. Bargon, A. Koch, D. Schleyer, C. Deibele, R. Giernoth, Symposium des  
Katalyseverbundes NRW, Universität Münster, 29.08.97
3. „Die PHIP-NMR-Spektroskopie: Einblicke in die Reaktionsmechanismen der homogen  
katalysierten Hydrierung“  
H. Heinrich, D. Schleyer, S. Wildschütz, J. Bargon, Symposium des Katalyseverbundes  
NRW, Universität Münster, 01.10.99